

Title	金属ニオブおよびニオブ合金の製造に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	植田, 幸富
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1982-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r4667
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

金属ニオブおよびニオブ合金の 製造に関する研究

昭和56年11月

植 田 幸 富

金属ニオブおよびニオブ合金の 製造に関する研究

昭和56年11月

植 田 幸 富

1. (1) 1000

2. (1) 1000

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造に関する熱力学的考察	3
2.1 高温におけるNb-C-O 3 元系の相関係に関する考察	3
2.1.1 緒 言	3
2.1.2 Nb-O 系の相関係	4
2.1.3 Nb-C 系の相関係	8
2.1.4 Nb-C-O 系の相関係	9
2.1.5 減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造の可能性と その製造条件	15
2.1.6 要 約	15
2.2 Nb-Nb ₂ C-NbO 3 相平衡下におけるCO 圧の測定	16
2.2.1 緒 言	16
2.2.2 測 定 原 理	16
2.2.3 実 験 方 法	18
2.2.3.1 試料の調製	18
2.2.3.2 試料の酸素、炭素分析ならびにX 線回折	20
2.2.3.3 クヌーゼンセルの設計	22
2.2.3.4 平衡CO 圧の測定	23
2.2.4 実験結果および考察	24
2.2.4.1 昇温および降温中の試料の重量変化	24
2.2.4.2 試料の平衡状態の確認	25
2.2.4.3 平衡CO 圧の測定結果	27
2.2.4.4 クヌーゼン法の適用範囲	29
2.2.5 要 約	29
2.3 Nb-C-O 固溶体中の炭素および酸素の熱力学的挙動	30

2.3.1	緒 言	30
2.3.2	実験方法	31
2.3.2.1	Nb-C-O固溶体の作製	31
2.3.2.2	実験装置	32
2.3.2.3	平衡実験の操作	34
2.3.2.4	ニオブ中の酸素および炭素の分析法	34
2.3.3	実験結果および考察	36
2.3.3.1	平衡組成への到達	36
2.3.3.2	Nb-C-O固溶体の熱力学的取扱い	37
2.3.3.3	圧力-温度-組成の関係	39
2.3.3.4	Nb-C-O固溶体と気相との反応に関する考察	43
2.3.4	要 約	44
2.4	Nb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図	45
2.4.1	緒 言	45
2.4.2	測定原理	46
2.4.2.1	クヌーゼンセル-質量分析法によるイオン強度の測定原理	46
2.4.2.2	四重極質量分析計の動作原理	47
2.4.2.3	クヌーゼンセル-質量分析法による等温状態図の測定原理	48
2.4.3	実験方法	50
2.4.3.1	試料の作製	50
2.4.3.2	実験装置および方法	51
2.4.4	実験結果および考察	53
2.4.4.1	CO ⁺ のイオン強度測定における ¹³ C安定同位体の効果	53
2.4.4.2	CO ⁺ のイオン強度の測定結果および分析結果	53
2.4.4.3	CO ⁺ のイオン強度比による相境界組成の決定	58
2.4.4.4	Nb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図	60
2.4.4.5	クヌーゼンセル内の平衡およびCO ⁺ のイオン強度に関する考察	64
2.4.5	要 約	66
	参 考 文 献	67

第3章 ニオブ中の酸素の除去	70
3.1 揮発性低位酸化物の蒸気圧測定	70
3.1.1 緒言	70
3.1.2 実験方法	71
3.1.3 実験結果および考察	71
3.1.4 要約	74
3.2 揮発性低位酸化物の蒸気種の同定	74
3.2.1 緒言	74
3.2.2 実験方法	75
3.2.3 実験結果および考察	76
3.2.4 要約	80
参考文献	81
第4章 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解法による金属ニオブの製造実験	83
4.1 緒言	83
4.2 実験方法	84
4.3 実験結果および考察	84
4.3.1 Nb ₂ O ₅ の減圧炭素熱還元	84
4.3.2 固相真空脱ガス	87
4.3.3 電子ビーム溶解による金属ニオブの精製	91
4.3.4 金属ニオブ中の炭素および酸素濃度の制御	92
4.4 要約	93
参考文献	94
第5章 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解法によるニオブ合金の製造実験	97
5.1 緒言	97
5.2 減圧炭素熱還元法によるニオブ合金の製造に関する熱力学的考察	98
5.3 実験方法	103
5.4 実験結果および考察	104

5.4.1	Nb-Mo合金	104
5.4.1.1	減圧炭素熱還元法によるNb-Mo合金の製造	104
5.4.1.2	減圧炭素熱還元の条件に関する考察	106
5.4.1.3	Nb-Mo合金の電子ビーム溶解	108
5.4.1.4	NbとMoの合金化	109
5.4.2	Nb-W合金	110
5.4.2.1	減圧炭素熱還元法によるNb-W合金の製造	110
5.4.2.2	Nb-W合金の電子ビーム溶解	112
5.4.2.3	NbとWの合金化	113
5.4.2.4	Nb-W-C-O固溶体中の炭素および酸素の平衡濃度	114
5.4.3	Nb-Ti合金	115
5.4.3.1	減圧炭素熱還元法によるNb-Ti合金の製造	115
5.4.3.2	Nb-Ti合金の電子ビーム溶解	117
5.5	要約	117
	参考文献	119
第6章	総括	120
	発表論文	123
	謝辞	124

第 1 章 序 論

ニオブをはじめとする周期律表のV族およびVI族の高融点金属およびその合金は、核融合炉、高効率ガスタービンおよび各種反応装置などエネルギー関連材料としての使用が期待されている。これらの用途の構造用材料には大型の鑄塊を必要とするので、従来の粉末冶金法に代って信頼性のある、能率的な製造法を確立することが必要である。

本研究では、このような要請に応えるためには、減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解とを組み合わせた方法が有望であると考え、これを金属ニオブおよびニオブ合金の製造に適用することを試みた。すなわちこの方法による製造の可能性とその製造条件について、熱力学的検討と、これに基づく製造実験との両面から検討を行うこととした。

減圧炭素熱還元法は還元剤として炭素を用いて連続排気による減圧下で酸化物を還元して、炭素および酸素を含んだ金属あるいは合金を得る粗製錬法である。この粗製錬法は高融点金属あるいはその合金の融体を保持し、不純物の混入がない耐火材料が存在しない限り、固相還元の可能な系に限定されるが、その反面、耐火材料については融体ほどきびしい制約条件を必要としない利点もある。

また高融点金属の製錬法として H_2 ガスあるいはCOガスによるガス還元法も考えられる。タングステンおよびモリブデンの場合は水素還元法によって工業的に製錬が行われている。しかしながら金属ニオブおよびニオブ合金に対して、これらのガスを用いた還元法は平衡論的に不可能である。

また高融点金属からなる合金の製造法としては、従来純金属粉末を出発原料にして混合→高圧圧縮成形→高温高真空焼結→予備溶解→本溶解を経る高価で多段階にわたる粉末冶金法に頼っており、非能率的であった。これに対して本研究の製造法は金属の還元と合金化が同時に行える点で、能率的かつ経済的であると考えられる。

電子ビーム溶解法は、真空工業の急速な進歩により技術的に信頼性の高い方法と

なっており、その大型装置も開発されている。本研究において用いられる電子ビーム溶解は、減圧炭素熱還元法によって得られた多孔質焼結体の金属ニオブあるいはニオブ合金を溶解して铸塊にするとともに、不純物元素の除去に必要な欠くべからざる精製工程である。

本研究の内容は以下のとおりである。

第2章では減圧炭素熱還元による金属ニオブの製造法について、その可能性と製造条件を解明するために必要な熱力学的知見を得ることを目的として検討を行った。すなわちまず現在までに報告されている熱力学的数値を用いて、減圧炭素熱還元の可能性とその条件を検討した。ついで $\text{Nb-Nb}_2\text{C-NbO}$ 3相平衡の CO 圧、金属ニオブ中に固溶する炭素および酸素の熱力学的性質ならびに Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図を実験によって求めた。

第3章では固体ニオブ中の酸素の除去について基礎的な検討を行うことを目的として、ニオブの揮発性低位酸化物の蒸気圧を求め、またその蒸気種を同定した。

第4章では減圧炭素熱還元-電子ビーム溶解法による金属ニオブの製造実験を行い、実験室規模でその製造の可能性と製造条件について検討を行った。

第5章では減圧炭素熱還元-電子ビーム溶解法を Nb-Mo 、 Nb-W および Nb-Ti 合金に適用し、実験室規模でそれらの製造の可能性と製造条件について検討を加えた。

第6章では本研究の結果を総括した。

第2章 減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造に関する熱力学的考察

酸化物の減圧炭素熱還元による金属ニオブの製造法について、その可能性と製造条件を解明するためには、まずこの反応に関する熱力学的考察を行うことが必要である。本章ではこれらに関する熱力学的知見を得ることを目的として検討を行った。

Nb-C-O 3 元系に関する熱力学的測定は、減圧炭素熱還元反応が進行する 1500° ないし 2000°C の温度範囲では、現在までのところきわめて乏しいのが現状である。これはこのような高温において平衡状態を確立するためにはさまざまな障害が存在しているためと考えられる。筆者は新しい測定法を開発することによりこれらの問題を解決した。

本章の内容は以下のとおりである。2.1 節では、現在までに報告されている Nb-O および Nb-C 2 元系の文献値を用いて、計算により減圧炭素熱還元の可能性とその条件を検討した。2.2 節では、減圧炭素熱還元法により金属ニオブ相を得るための平衡限界圧力である Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡の CO 圧をクヌーゼン法によって測定した。ついで 2.3 節では、金属ニオブ中に固溶する炭素および酸素の熱力学的挙動を、新しい測定法である低圧ガス流動平衡法を用いて検討した。さらに 2.4 節では、質量分析法を状態図作成に応用し、現在まで不明であった Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図を求めた。

2.1 高温における Nb-C-O 3 元系の相関係に関する考察

2.1.1 緒言

金属ニオブが酸化ニオブから減圧炭素熱還元法によって生成する可能性とこれに必要な条件とを把握するために、本節においては、従来求められている文献値を用いて Nb-O および Nb-C 2 元系、ならびに Nb-C-O 3 元系の熱力学的性質および相平衡関係について検討を行った。

まず Nb-O、Nb-C 各 2 元系について、現在までに提出されている熱力学的数値ならびに状態図を用いて相平衡関係を考察し、次いで各 2 元系の数値を用いて計

算により、各相間の溶解度が僅かであると仮定してNb-C-O 3元系の相平衡関係を考察した。またNb-C-O3元系の酸素の化学ポテンシャルと温度との関係については新しい表示方法を導入し、減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造の可能性とその条件について検討を加えた。

本節において使用したNb-O系, Nb-C系およびC-O系に関する標準生成自由エネルギーの値を表2.1に示した。また金属ニオブの融点を表2.2に示した。

表2.1 Nb-O系, Nb-C系およびC-O系の標準生成自由エネルギー

反 応 式	ΔG° (cal)	温 度 範 囲 (K)	文 献
$\text{Nb(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{NbO(s)}$	$-100\,000 + 21.5\text{ T}$	973~1973	(1)
$\text{Nb(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{NbO}_2(\text{s})$	$-188\,650 + 41.07\text{ T}$	600~2000	(2)
$2\text{Nb(s)} + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$	$-449\,650 + 99.67\text{ T}$	700~1785	(2)
$2\text{Nb(s)} + \text{C(s)} = \text{Nb}_2\text{C(s)}$	$-46\,000 + 1.0\text{ T}$	298~1273	(3)
$\text{Nb(s)} + \text{C(s)} = \text{NbC(s)}$	$-31\,100 + 0.4\text{ T}$	1180~1370	(4)
$\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$	$-26\,700 - 20.95\text{ T}$	298~2500	(4)
$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	$-94\,200 - 0.2\text{ T}$	298~2000	(4)

表2.2 金属ニオブの融点

文 献	融 点 (°C)
Metal Handbook ⁽⁵⁾	2471
Kubaschewski ⁽⁴⁾	2468
Storms ⁽⁶⁾	2467 ± 10
Metal Reference Book ⁽⁷⁾	2467

2.1.2 Nb-O系の相関係

熱力学的に安定に存在するニオブの酸化物はNbO, NbO₂およびNb₂O₅の3種類である⁽⁸⁾。X線回折あるいは電子線回折によってこれらの他にNb₆O, Nb₄O, Nb₃O₅, Nb₁₂O₂₉等の結晶形も報告されている⁽⁹⁾が、これらは金属ニオブの酸化の中間過程に現れる準安定な酸化物であるとみなされている。

Nb-O系平衡状態図はニオブおよびニオブ酸化物の融点が高いこと、平衡酸素圧が非常に低いこと、 1700°C 以上の高温では低位酸化物 (NbO , NbO_2) の蒸気圧が高いこと⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などの理由によりその測定が困難であり、図 2.1 に示した Elliott⁽⁸⁾の研究がただ一つ報告されているのみである。

また図 2.2 にニオブ中の酸素の溶解度を示した^{(8)(12)~(17)}。金属ニオブ中の酸素溶解度の測定は電気抵抗の測定による方法あるいは金属組織学的方法等によっているが、測定者によりかなりの差が見られる。また上述のように高温では揮発性酸化物が存在するために平衡の確立が困難となり、 1800°C 以上の測定は Elliott⁽⁸⁾が行っているにすぎない。

Nb-O系について表 2.1 の数値を用いて酸素の化学ポテンシャルと温度との関係

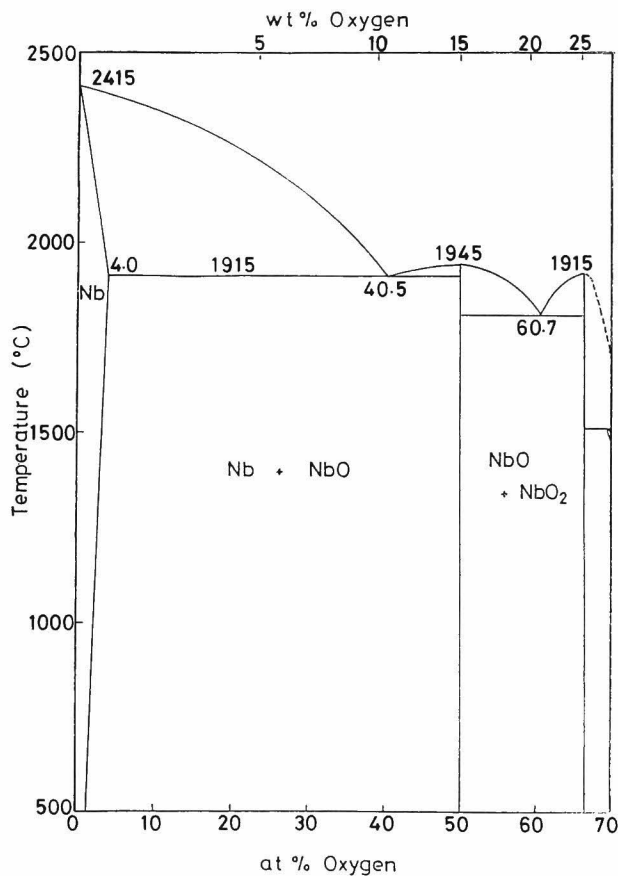


図 2.1 Nb-O 2 元系状態図⁽⁸⁾

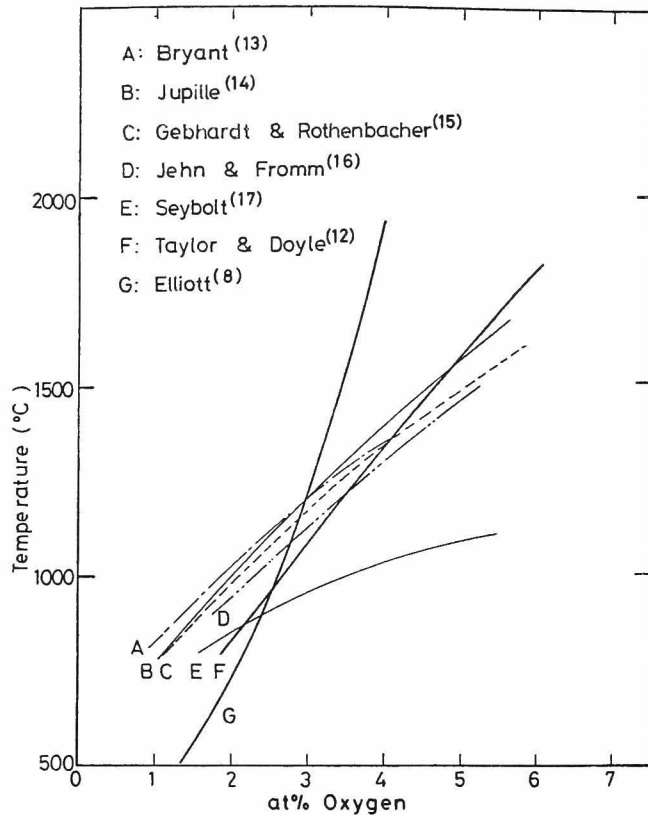


図 2.2 ニオブ中の酸素の溶解度

を検討した。まず基本的な考察を行うために、一般的なM-O系（Mは金属元素）について考えることとする。このM-O系にはMOおよびMO₂なる酸化物が存在すると仮定し、平衡状態図は図 2.3 のように 2 つの共晶反応を含むものとする。さらに金属ならびに酸化物の融点および共晶温度が図に示すように T₁ ないし T₅ で表わされるものとする。そうすれば等酸素分圧線は各相内で同図に示した破線のように描かれる。この平衡状態図の 2 相共存領域のうち、M(s)-MO(s)、MO(s)-MO₂(s)、cde (MO(s)-Liquid Oxide) および fih (MO₂(s)-Liquid Oxide) の 4 つの領域では温度の上昇とともに p_{O₂} は高くなる。これに対し abc (M(s)-Liquid Oxide) および dfg (MO(s)-Liquid Oxide) の 2 つの領域では温度が上昇すると p_{O₂} は低くなる。すなわち p_{O₂} が高くなれば融点が低下する。

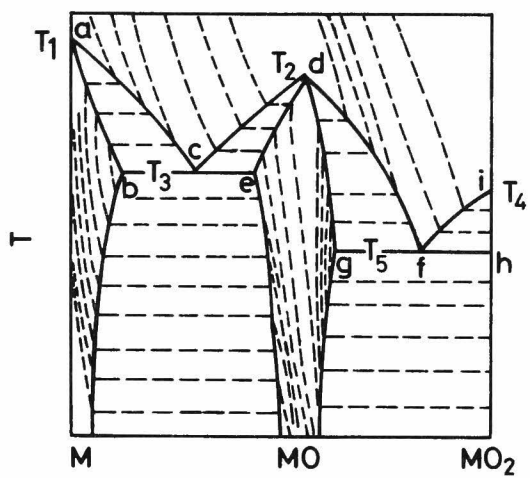


図 2.3 M-O 2 元系状態図 (模式図)

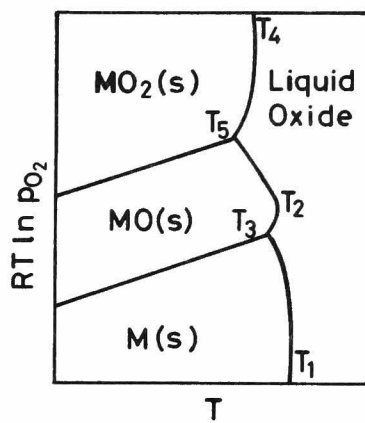


図 2.4 M-O 系における
Pourbaix-Ellingham 図

(模式図)

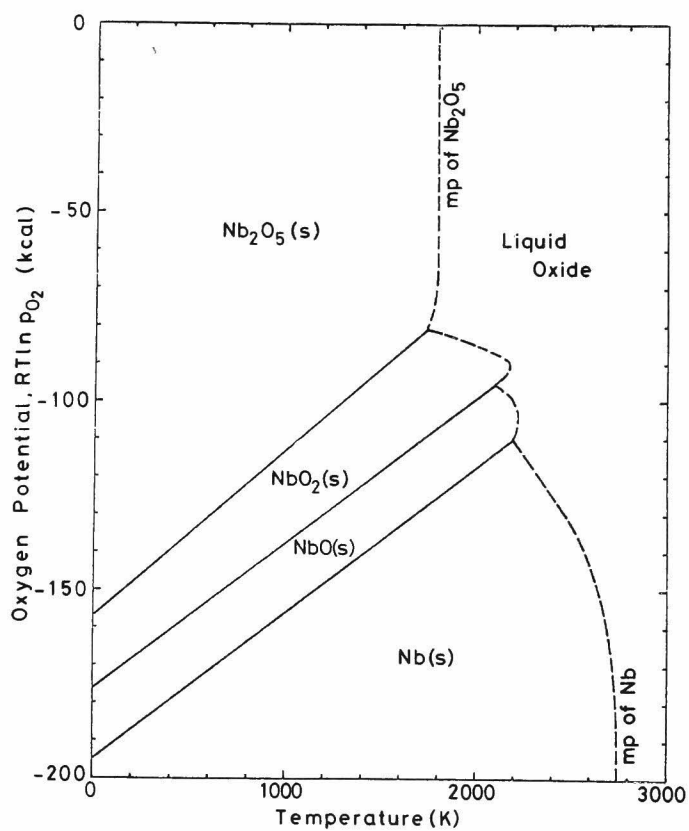


図 2.5 Nb-O 系における Pourbaix-Ellingham 図

そこで図 2.3 に示した平衡状態図に対して横軸に温度，縦軸に酸素の化学ポテンシャル ($= RT \ln p_{O_2}$) をとって描いたPourbaix-Ellingham 図を図 2.4 に示した。 $M(s) - MO(s)$ および $MO(s) - MO_2(s)$ の 2 相共存領域は近似的に直線で示されるが，固体酸化物と融体酸化物の共存領域は一般に曲線で示される。

Nb-O 系について表 2.1 に示した標準生成自由エネルギーの値を用い，またその平衡状態図は図 2.1 を参照して描いたPourbaix-Ellingham 図が図 2.5 である。固相-液相共存領域の曲線は熱力学的数値が不明であるので破線で示したが，大きな誤りはないと考えられる。

2.1.3 Nb-C 系の相関係

ニオブの炭化物には Nb_2C および NbC の 2 種類が存在する。これらのうち Nb_2C には六方晶系と斜方晶系の 2 種類の結晶構造が存在し， NbC は立方晶の NaCl 型である⁽⁶⁾。

Nb_2C 相の組成巾は，Storms⁽⁶⁾によると $2000^\circ C$ 以下の温度では狭く，Brawer⁽¹⁸⁾は $NbC_{0.36} \sim NbC_{0.5}$ ，Elliott⁽¹⁹⁾は $NbC_{0.44} \sim NbC_{0.48}$ であるとしている。 NbC 相はかなり広い組成巾をもち $NbC_{0.70} \sim NbC_{0.99}$ の範囲であるとされている⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。図 2.6 は Storms⁽⁶⁾が報告している Nb-C 系平衡状態図である。 $Nb-C$ 固溶体では体心立方構造のニオブの格子間位置に炭素が入りこむ。

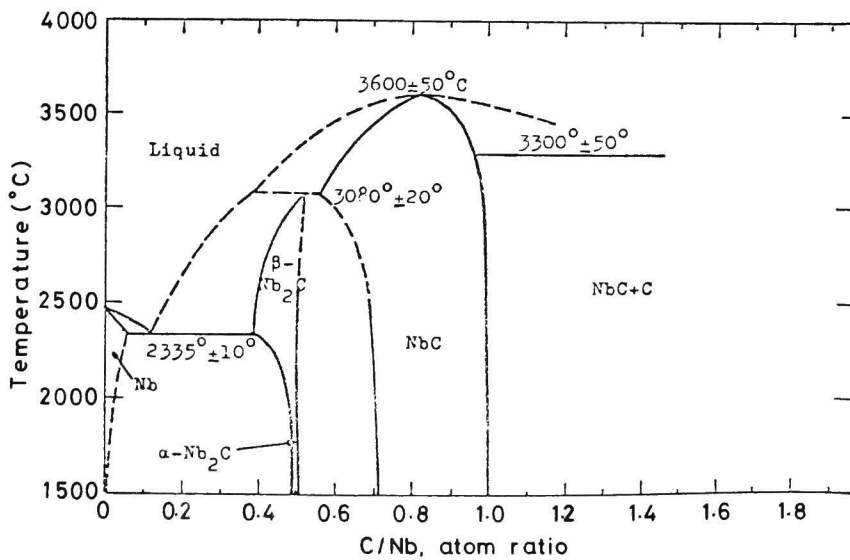


図 2.6 Nb-C 2 元系状態図⁽⁶⁾

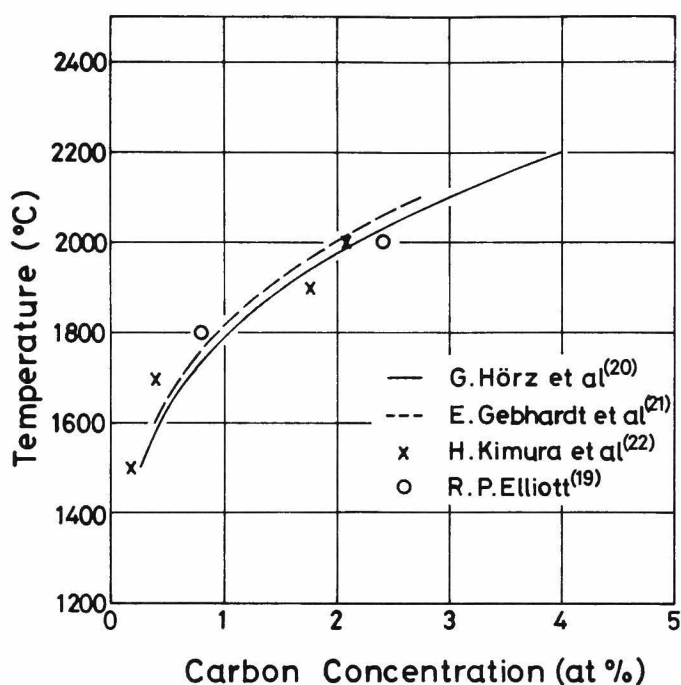


図 2.7 ニオブ中の炭素の溶解度

その溶解度の測定値を図 2.7 に示した^{(19)~(22)}。

2.1.4 Nb-C-O系の相関係

Nb-C-O系の相平衡関係を検討するため、Pourbaix-Ellingham 図に以下に述べるような改良を加えた。

一般に 3 元系の熱力学的自由度 F は $0 \leq F \leq 4$ の範囲の整数値をとるから、2 個の熱力学変数による平面表示は原理的に不可能である。ところが $F = 4$ となる条件は高温において気体 1 相となる場合だけであるから、凝縮相が関与する温度領域に限定するならば、3 元系の熱力学的自由度は最大 $F = 3$ となる。したがって酸素の化学ポテンシャル ($RT \ln p_{O_2}$) と温度 (T) による Pourbaix-Ellingham 図に表示する場合、残る 1 つの変数軸が不足する。そこで金属製錬の立場から残る 1 つの変数として気相の全圧 P をとり、それを固定するのが便利である。M-C-O系 (M は金属元素) の場合は $P = p_{CO} + p_{CO_2} + p_{O_2} + p_M + \dots$ であるが、低温では $P \approx p_{CO_2}$ 、高温では $P \approx p_{CO}$ とみなしてよく、また蒸気圧の高い金属あるいは酸化物が存在する場合は $P = p_{CO} + p_M + p_{MO} + \dots$ とみなしてよい。

そこで筆者はPourbaix-Ellingham図の表示方法を次のように改良した。すなわち気相の全圧を指定して、縦軸に酸素の化学ポテンシャル ($RT \ln p_{O_2}$) を、また横軸には温度 (T) をとって、系に存在する平衡相領域を表示することとした。

このようにすれば凝縮相の3相平衡は点で、2相平衡は線で、また1相領域は面で表わされる。凝縮相4相が平衡する特別な場合は $RT \ln p_{O_2}$, T および全圧 P がすべて一義的に固定された点によって示される。

この等圧の図を何枚も重ねて同一の紙面上に描くことも煩雑さを厭わなければ可能であり、この方法を採用すると常圧下の冶金反応から減圧下の真空冶金までの熱力学的条件を同時に表示でき、温度も低温から高温までの広い範囲を包含できる。

これと類似した試みとして Worrell ら⁽²³⁾ は Nb-C-O 系の Pourbaix-Ellingham 図として図 2.8 を与えている。この図は全圧値を指定せず、低圧から高压にわたって安定に存在する相をすべて書き込み、CO 分圧をパラメーターとして記入している。したがってこの表示法は CO 分圧を制御する冶金反応の解明には便利であると考えられる。

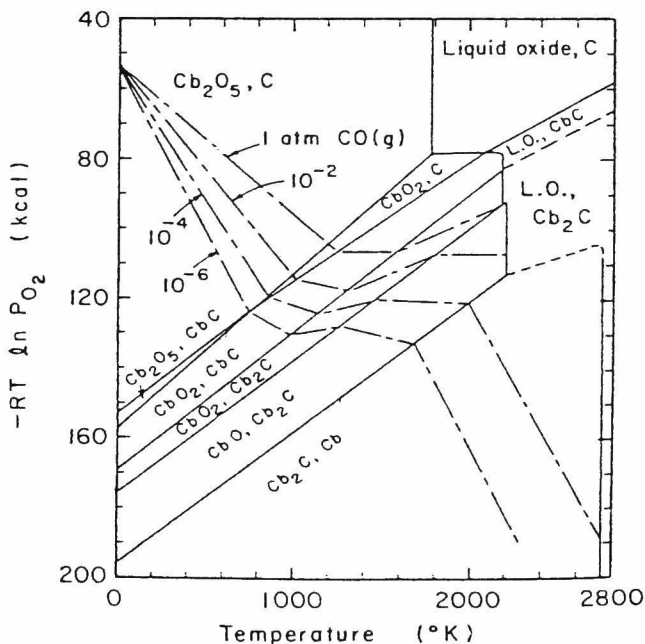


図 2.8 Worrell らによる Nb-C-O 系の Pourbaix-Ellingham 図⁽²³⁾

上述のような改良を加え、気相の全圧を固定することによって得られる Pourbaix-Ellingham 図を図 2.9 および図 2.10 に示した。図 2.9 は全圧 1 気圧の場合のものであり、また図 2.10 では全圧として実験室的にも工業的にも容易に到達しうる圧力である 10^{-6} 気圧を選んだ。

これらの図の作成方法は次のとおりである。まず図面上の安定領域の限界値については、酸素分圧が全圧に一致する線が安定領域の上部限界値を示し、図 2.9 では $P_{O_2} = 1$ 気圧つまり酸素の化学ポテンシャルが 0 cal に等しい線が限界値であり、

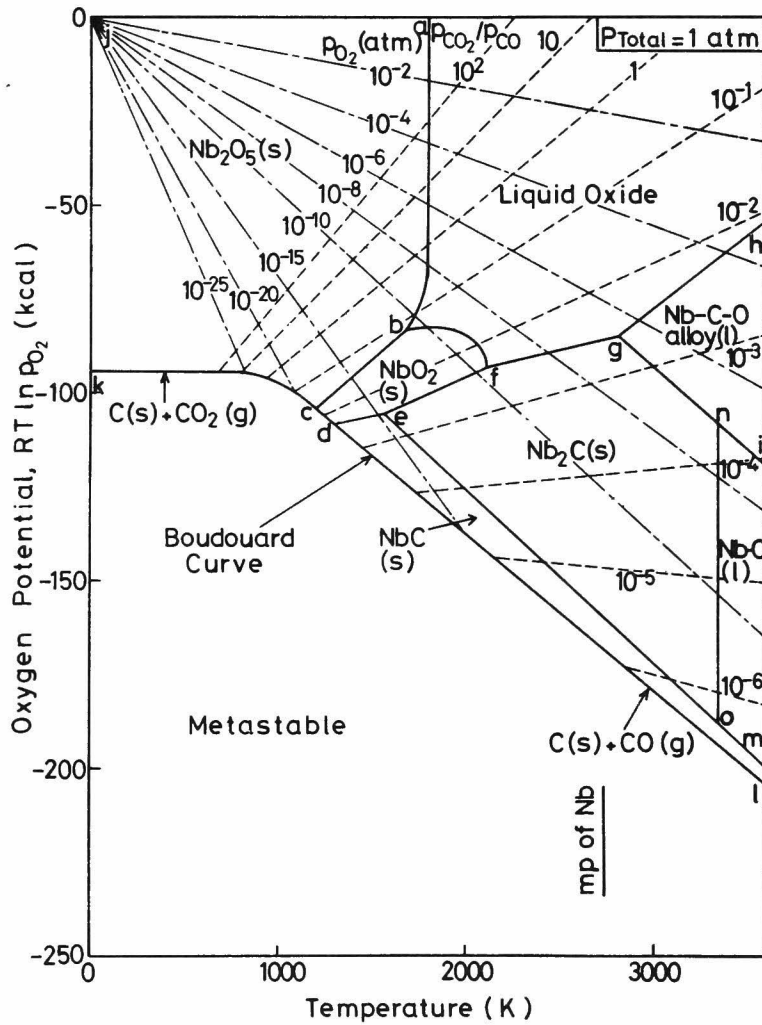


図 2.9 Nb-C-O系の全圧 1 気圧における Pourbaix-Ellingham 図

の2つの反応の組み合わせで導くことができ、その熱力学的自由度 F は2であるから全圧を固定すれば1本の曲線となる。低温では式(2.2)が、また高温では式(2.1)が優位となるので Boudouard 曲線はそれぞれ近似的に直線となり、その中間の温度では両者の反応が同時におこるのでそれは曲線となる。またこの曲線上では酸素分圧は非常に小さいので、全圧を p_{CO} あるいは p_{CO_2} に等しいと置くことができる。

酸素分圧がその系の全圧に一致する線で示される上部の限界値と、Boudouard 曲線で示される下部の限界値によってはさまれた領域内に、Nb-C-O系に存在するすべての炭化物、酸化物および金属相の占める領域がそれぞれ示される。図中には等酸素分圧線と $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比の等しい線が書き込まれている。

図の上部は酸素の化学ポテンシャルが高く、炭素の化学ポテンシャルが低いので酸化物相が安定であり、Nb-O 2元系のPourbaix-Ellingham図と近似的に同一となる。また図の下部は酸素の化学ポテンシャルが低く、炭素の化学ポテンシャルが高いため炭化物相が安定である。金属相は酸素および炭素の両方の化学ポテンシャルの低い高温の領域に位置する。酸化物相と炭化物相との間の相平衡関係は、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比の高い領域では全圧を p_{CO_2} に等しいと置き、またこの比が低い領域では全圧を p_{CO} に等しいと置いて、酸素の化学ポテンシャルと温度との関係を求め図中表示する。

Nb-C-O系においては3元化合物は存在せず、各相間の溶解度も大きくはないので、3元系における相平衡の酸素および炭素の化学ポテンシャルは各2元系のそれぞれの化学ポテンシャルと近似的に等しいと考えてもよい。例えば図2.10の点NはNb-Nb₂C-NbO 3相平衡の点であるが、この点Nの酸素の化学ポテンシャルはNb-NbO 2相平衡のそれに等しく、炭素の化学ポテンシャルはNb-Nb₂C 2相平衡のそれに等しいと考えられるので、点Nは直線KNと直線MNの交点として与えられる。

なお2000 K以上の高温においては熱力学的数値は測定されておらず、これらの図は外挿あるいは推定により描いた部分もあり厳密性を欠いているが、熱力学的考察を行う上で大きな誤りはないものと考えた。

図2.10に示されたそれぞれの点、曲線および直線の表わす平衡反応式と相律による各反応の熱力学的自由度を表2.3に示した。反応の全圧を固定すると表2.3の

自由度は1だけ減少する。したがって自由度2の反応は全圧を固定すると自由度1となってポテンシャル図面上では線となり，自由度1の反応は自由度が零となりポテンシャル図面上で点となる。

図 2.1 1 にはNb-C-O系の相平衡関係を示した。図中の記号は図 2.1 0 に示されている相平衡領域の記号と一致している。

表 2.3 Nb-C-O系における平衡反応式と熱力学的自由度

図 2.10中の記号	平 衡 反 応 式	熱力学的自由度
線 L M	$\text{Nb(s)} = \text{Nb(l)}$	0
線 N K	$\text{Nb(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{NbO(s)}$	1
線 NO	$2 \text{Nb(s)} + \text{C(s)} = \text{Nb}_2\text{C(s)}$	2
点 N	$\text{Nb}_2\text{C(s)} + \text{NbO(s)} = 3 \text{Nb(s)} + \text{CO(g)}$	1
線 P N	$\text{Nb}_2\text{C(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NbO(s)} + \text{CO(g)}$	2
線 P J	$\text{NbO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{NbO}_2(\text{s})$	1
点 P	$\text{Nb}_2\text{C(s)} + 3 \text{NbO}_2(\text{s}) = 5 \text{NbO(s)} + \text{CO(g)}$	1
線 Q P	$\text{Nb}_2\text{C(s)} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NbO}_2(\text{s}) + \text{CO(g)}$	2
点 Q	$5 \text{NbC(s)} + \text{NbO}_2(\text{s}) = 3 \text{Nb}_2\text{C(s)} + 2 \text{CO(g)}$	1
線 Q R	$\text{Nb}_2\text{C(s)} + \text{C(s)} = 2 \text{NbC(s)}$	2
線 G Q	$\text{NbC(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{NbO}_2(\text{s}) + \text{CO(g)}$	2
点 G	$\text{NbC(s)} + 2 \text{CO(g)} = \text{NbO}_2(\text{s}) + 3 \text{C(s)}$	1
線 F I	$2 \text{NbO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$	1
点 F	$2 \text{NbO}_2(\text{s}) + \text{CO(g)} = \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{C(s)}$	1

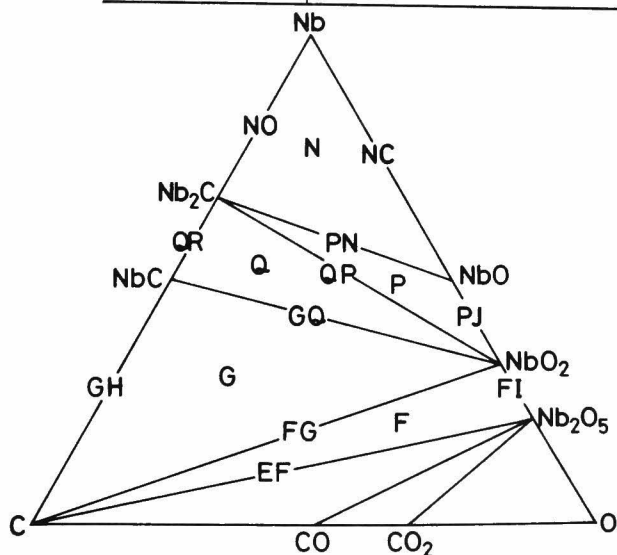


図 2.1 1

固相温度域におけるNb-C-O3元系の相平衡関係（図中の記号は図 2.1 0 の記号と対応する）

2.1.5 減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造の可能性とその製造条件

減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造の可能性とその製造条件を図 2.9 および図 2.10 を用いて以下のように考察した。

まず全圧 1 気圧の雰囲気下においては、金属ニオブ相の安定領域は図 2.9 の hgi で囲まれた部分であり、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が 10^{-2} 以下であるのではほぼ 1 気圧の CO ガスと平衡する。点 g は約 2800 K でニオブの融点を越えており、融体を汚染しないルツボ材料が存在しない限り、1 気圧の CO ガスによるガス還元は還元条件としては不適当であると考えられる。

しかしながら図 2.10 に見られるように、気相の圧力を低下させると金属ニオブ相の安定領域は低温側へ移動し、全圧 10^{-6} 気圧では DCNO で囲まれた部分となり、還元が可能な最低温度（点 N）は約 1700 K まで低下する。この点 N において金属ニオブ中には炭素と酸素が飽和している。またこの系内には炭素および酸素の化学ポテンシャルが存在するので、炭素と酸素は金属ニオブ中に平衡濃度を持つ。したがって得られる金属ニオブ相は Nb-C-O 合金となる。

このような減圧炭素熱還元の意義は、還元反応の生成物である CO-CO₂ 混合ガスの圧力を低く押さえることにより、炭素と酸素の化学ポテンシャルを低下させて金属ニオブ相を安定化しているところにある。さらに現時点においては高融点金属であるニオブの融体を保持するルツボ材料は存在しないので、固相還元が可能な減圧下における製錬反応はこの場合重要な手段であると考えられる。

2.1.6 要 約

酸化物の減圧炭素熱還元による金属ニオブの製造法の可能性とこれに必要な条件を把握するために、まず従来求められている Nb-O および Nb-C 2 元系の文献値を用いてこれらの 2 元系について相平衡関係を考察し、次にこれらの文献値を用いて計算により、Nb-C-O 3 元系の Pourbaix-Ellingham 図を作成してこの系の相平衡関係を明らかにした。この Pourbaix-Ellingham 図には気相の全圧を固定した新しい表示方法を導入した。

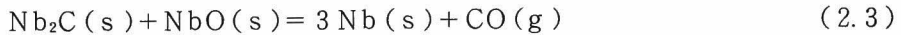
この Pourbaix-Ellingham 図に関する考察の結果から、全圧 1 気圧の条件下では金属ニオブはその融点を越えた約 2800 K 以上においてのみ安定であり、融体を汚染しないルツボ材料が存在しない限り、還元条件としては不適当である。しか

し全圧 10^{-6} 気圧の減圧下では約 1700 K 以上の温度で固体の Nb-C-O 合金を得る可能性があることが明らかとなった。

2.2 Nb-Nb₂C-NbO 3相平衡下におけるCO圧の測定

2.2.1 緒言

前節においては酸化物の減圧炭素熱還元による金属ニオブ製造の可能性とその必要条件について、これに必要な平衡関係を明らかにし、全圧 10^{-6} 気圧の減圧下では約 1700 K 以上の温度で固体の Nb-C-O 合金を得る可能性のあることを示した。本節ではこれに続いて酸化物の減圧炭素熱還元により金属ニオブ相を得るための限界圧力である Nb-Nb₂C-NbO 3相平衡のCO圧、すなわち



の平衡反応のCO圧を 1500°C ないし 1700°C でクヌーゼン法により測定することを試みた。

この反応の平衡CO圧は現在までのところ測定されていないので、これを実験的に求めることは重要である。一方、この平衡CO圧は表 2.1 に示した Nb₂C および NbO の標準生成自由エネルギーの値を用い、また各相間の溶解度は僅かで見捨てできると仮定して、計算により推定することもできる。本節においてはその実測値を求め、計算値と比較することとした。またあわせてクヌーゼン法の適用条件についても検討した。

2.2.2 測定原理

クヌーゼン法は、クヌーゼンセルと呼ばれる小さな開口（オリフィス）を持つ容器内に試料を入れて所定の温度で真空中に保持し、この凝縮相と平衡する蒸気の一部を分子流としてオリフィスから噴出させ、単位時間内に噴出する蒸気の分子数あるいはその質量を測定し、これから気体分子運動論を用いて平衡蒸気圧を求める方法である。

クヌーゼンセル内の蒸気種 i の分圧は次式で与えられる⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

$$p_i = Z_i (2\pi k T m_i)^{1/2} / A K_c \quad (2.4)$$

ここで p_i は蒸気種 i の分圧, Z_i はオリフィスから単位時間内に噴出する蒸気種 i の分子数, k はボルツマン定数, T は絶対温度, m_i は蒸気種 i の 1 個の質量, A はオリフィスの断面積, K_c はクラウジング定数 (オリフィスおよびセルの形状の影響を補正する係数) である。クヌーゼンセルから時間 t 内に噴出する蒸気の質量を w_i とすれば, セル内の平衡蒸気圧は式 (2.5) および式 (2.6) を用いて式 (2.4) を変換することにより式 (2.7) によって示される。

$$Z_i = w_i N / M_i t \quad (2.5)$$

$$m_i = M_i / N \quad (2.6)$$

ここで w_i は時間 t 内の蒸気の噴出質量, M_i は蒸気種 i の分子量, N はアボガドロ数, t は蒸気噴出時間である。

$$p_i = w_i (2 \pi R T / M_i)^{1/2} / A K_c t \quad (2.7)$$

ここで R は気体定数である。したがってオリフィスの断面積, 噴出時間, 温度を設定し, 蒸気の噴出質量を測定すれば平衡蒸気圧が求められる。

クヌーゼン法において精度の良い測定結果を得るために必要な条件は以下の 3 点である^{(24)~(26)}。

- ① クヌーゼンセル内において凝縮相と気相とが平衡状態にあること。
- ② オリフィスから噴出する蒸気が分子流であること。
- ③ クヌーゼンセルの材料は高温において安定であり, その蒸気圧が低く, かつ試料と反応しないこと。

①についてはクヌーゼン法に限らず, 一般に平衡系の熱力学的数値を求める実験において不可欠の条件であるが, 特にクヌーゼン法において問題となるのは以下の点である。オリフィスの断面積が小さければ, オリフィスを通じて単位時間内にセルから噴出する蒸気量が少ないので平衡が保たれやすい。しかしその反面, 所定時間内の試料の重量減少量が小さいので測定精度が低下する。したがって平衡が乱されない程度にオリフィス断面積を大きくする必要がある。このための一応の目安としてオリフィス断面積が試料の有効蒸発表面積の $1 / 100$ 以下ならよいとされている⁽²⁵⁾。

②については、噴出蒸気の流れが分子流でなければならないという条件によって、蒸気圧の測定が可能な噴出速度の上限が決定される。セル内の蒸気圧が高くなるとオリフィスを通過する蒸気の流れは分子流から粘性流に遷移する⁽²⁷⁾。Knudsen⁽²⁷⁾はオリフィスの直径がセル内の気体の平均自由行程の $1/10$ 以下であれば分子流と考えてよいとしているが、この比については種々の説があり、オリフィスの形状にも大きく依存するといわれており、一般には $1 \sim 1/10$ の範囲内であればよいとされている^{(25)(28)~(32)}。

気体の分子運動論から気体分子の平均自由行程は次式で示される⁽³³⁾。

$$\lambda = 1 / \sqrt{2} \pi d^2 n \quad (2.8)$$

ここで λ は平均自由行程、 d は蒸気分子の有効衝突直径、 n は分子密度である。蒸気を理想気体とみなせば分子密度は式(2.9)によって表わされる。

$$n = p / k T \quad (2.9)$$

ここで n は分子密度、 p は蒸気圧、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。したがって式(2.8)および式(2.9)より平均自由行程は次式で示される。

$$\lambda = k T / \sqrt{2} \pi d^2 p \quad (2.10)$$

③に示したクヌーゼンセルの材質については、一般に高温における実験では、タングステン、モリブデン、タンタルなどの金属、アルミナなどの酸化物あるいは黒鉛が多く用いられている⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。また測定系によってはクヌーゼンセル自身をも反応系の一部とすることも可能である。

2.2.3 実験方法

2.2.3.1 試料の調製

本実験ではNb-Nb₂C-NbO₃相混合試料を用いて測定を行うが、これをNb₂O₅を出発原料として減圧炭素熱還元法により作製する場合には、3相領域内の熱力学的自由度は1であるため、気相の圧力と温度の制御によってこれを調製することは困難であり、金属ニオブ単相の試料あるいはNbO₂相が析出した試料を得る可能性が大きい。

そこでNb₂CおよびNbO 試料をそれぞれ別途に作製してこれらを混合する方法を採用することとした。この場合にはNb₂CおよびNbOの単相試料を作製する必要はない。またNb₂O₅と黒鉛との配合比の調整によってこれらの単相試料を作製するのは困難であったため、Nb-Nb₂CおよびNb-NbOの2相混合試料をそれぞれ作製し、これらを混合することによって3相混合試料として実験に供した。

これらの試料の作製方法は以下のとおりである。試料作製に使用した出発原料の純度を表2.4に示した。Nb₂O₅は半井化学製で、揮発成分を有しているため約1000°Cで24時間煅焼して使用した。黒鉛は日本カーボン製の分光分析用粉末である。これらを所定の比に混合し、0.8 t/cm²の圧力で10 mm×10 mm×50 mmの直方体に圧縮成形して還元に供した。

表 2.4 出発材料の純度

Nb ₂ O ₅			黒 鉛		
Nb ₂ O ₅	99.9	%	C	99.5	%
Ta ₂ O ₅	0.08	%	H ₂ O	0.05	%
TiO ₂	0.003	%	Ash	0.001	%
SiO ₂	Tr				
T. Fe	0.002	%			
SnO ₂	0.002	%			

図2.12は減圧炭素熱還元を使用した黒鉛抵抗発熱体を有する常用2000°C，使用電力15 kVAの真空高温炉である。炉温制御はW/Re 5-26熱電対とSCRにより行い，温度測定には光高温計ならびに自動2色温度計を用いた。

試料は黒鉛製の保持容器に入れ，真空高温炉内に設置し，油回転ポンプによる連続排気の下で昇温し還元を行った。還元反応の進行をピラニ真空計によって得られる圧力の測定値によって追跡した。顕著な脱ガス反応が終了したのち不純物成分の除去を目的として，拡散ポンプで排気を行って，Nb-Nb₂C試料では2000°C，Nb-NbO試料では1720°Cに昇温し2時間保持した。

この操作により得られたNb-Nb₂C，Nb-NbOの各試料を粉末にして混合した。混合比は試料中に含まれる炭素と酸素のモル比が1になるようにした。この3

相混合物を円板状に圧縮成形した後、約 1 mm 径の粒状に破碎し、平衡CO圧測定実験に供した。このようにして作製した2相混合試料をそれぞれ粉末にして混合するのは、測定時にすみやかに平衡状態に到達させるためであり、また混合物を成形後粒状にするのは、凝縮相と気相の接触表面積を大きくし、かつ試料の取扱いを容易にするためである。

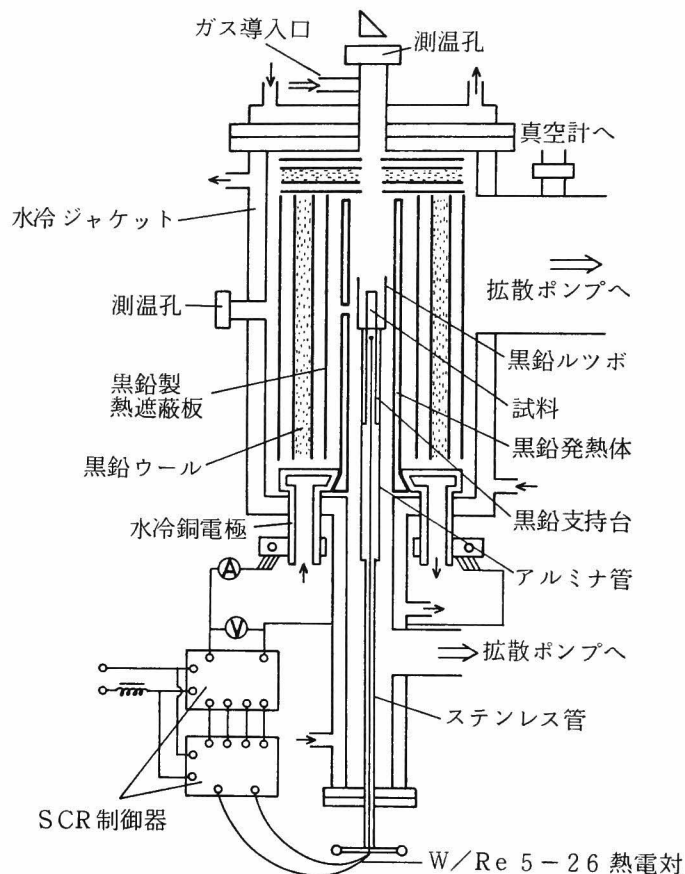


図 2.12 黒鉛発熱体の真空高温炉

2.2.3.2 試料の酸素、炭素分析ならびにX線回折

Nb-NbO試料の酸素分析およびNb-Nb₂C 試料の炭素分析は酸化重量法によって行った。これらの金属ニオブおよびニオブ化合物は大気中で長時間加熱し完全に酸化すると、非化学量論的組成範囲の小さい最高級酸化物Nb₂O₅となる。したが

ってNb-NbO 試料では炭素とそれ以外の不純物が、またNb-Nb₂C 試料では酸素とそれ以外の不純物がそれぞれ微量であるならば、酸化前後の重量変化から試料中の酸素および炭素濃度を求めることができる。

まず予備実験として、粉末試料を使用して酸素ガス 1 気圧の気流中、約 1100°C で酸化したところ、酸化物が溶融するとともに白金ボートの底部が一部溶融した。これは発熱反応である酸化反応が急激に進行したためである。そこで分析方法の検討を行い、以下に述べる結果を得た。

- ① 酸化雰囲気酸素気流中から空気中に変更することにより緩慢な酸化を行うことができる。
- ② 試料を粉末から粒状にすることにより緩慢な酸化を行うことができる。
- ③ 室温から徐々に加熱することも試みたが、上記の 2 条件が満たされておれば、高温に保持された炉内に試料を挿入しても試料は溶融しない。
- ④ 酸化時間については約 60 分で恒量に達し、酸化反応が完全に進行する。

これらの予備実験の結果から下記の分析方法を確立した。

まず付着物を除去するため約 1100°C に 20 分程度保持して恒量に達した白金ボートに、約 1 mm の粒度に破砕した試料 100～200 mg を正確に秤量して入れ、さらにそれを燃焼用 CB ボートに載せて、約 1100°C に保持した燃焼炉に挿入して酸化を行う。60 分後に炉内より取り出して放冷後すみやかに秤量する。

表 2.5 Nb-NbO, Nb-Nb₂C 試料の作製条件と炭素、酸素分析および X 線回折の結果

試料名	作製条件			分析値		X 線回折
	目標組成 (at% C,O)	保持温度 (°C)	保持時間 (min)	C (at %)	O (at %)	
Nb-Nb ₂ C (1)	28.6	2000	120	29.1	—	Nb+Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (2)	25.9	2000	120	28.1	—	Nb+Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (3)	31.0	2000	120	31.5	—	Nb+Nb ₂ C
Nb-NbO (1)	41.2	1720	120	—	41.9	Nb+NbO
Nb-NbO (2)	41.2	1720	120	—	41.2	Nb+NbO
Nb-NbO (3)	39.4	1720	120	—	39.8	Nb+NbO
Nb-NbO (4)	39.4	1720	120	—	39.4	Nb+NbO

この方法により得られた各試料の分析値および粉末X線回折法による相の同定の結果を表 2.5 に示した。この表からわかるように、試料は目標組成とはほぼ一致しており、目標とする相以外の異種相の混在は認められなかった。

2.2.3.3 クヌーゼンセルの設計

クヌーゼンセルの設計にあたっては 2.2.2 に述べた測定法に関する必要条件②および③を満足させることが肝要である。本実験ではクヌーゼンセルの材質として S S A - S アルミナを選んだ。アルミナは本実験の測定温度範囲において Nb , Nb₂C および NbO と反応せず、また CO ガスに侵されないことを予備実験により確認した。

次に分子流の条件を満たすようにオリフィス直径を決定するため、式 (2.10) を用い、1700°C における CO ガスの平均自由行程を以下のようにして求めた。すなわち平衡 CO 圧を Nb₂C および NbO の標準生成自由エネルギーの値⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾を用いて計算により求めると、1700°C で 0.145 Torr となり、CO ガスの有効衝突直径を 3 Å⁽³⁸⁾ と見積れば、平均自由行程は 1700°C において 3.5 mm となる。そこでアルミナセルのオリフィス直径を 0.46 ないし 0.49 mm とした。この場合オリフィス直径と平均自由行程との比は約 1/7 ~ 1/8 となる。

クヌーゼンセルの形状を図 2.13 に示した。ふたとルツボはすり合わせにして密着性を良くし、オリフィス以外から気体が噴出しないようにした。またオリフィスの長さによる影響をなくすため、オリフィスの下側を図に示すように円錐状に成形してナイフエッジ型とした。この場合式 (2.7) の K_c は 1 とみなすことができる。

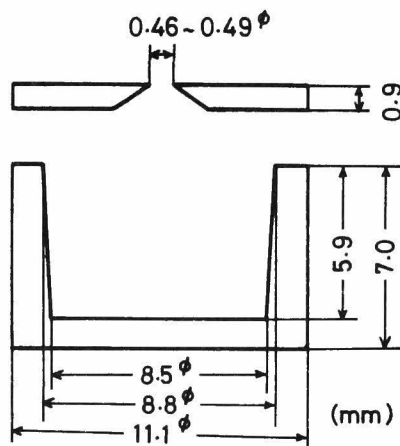


図 2.13 アルミナ製クヌーゼンセル

2.2.3.4 平衡CO圧の測定

クヌーゼン法による平衡CO圧の測定に用いた最高使用温度 2300°C の高温真空炉を図2.14に示した。発熱体はタンタル製であり、直径20 mm、高さ130 mm、肉厚0.4 mmの円筒状である。図に示したように炉体の下側から電力を供給しており、発熱体は下部のみが端子に接続されて直立している。またこの発熱体には通電可能なように高さ方向に両側に切込みが入っている。発熱体の周囲の熱遮蔽板もタンタル製である。温度制御は発熱体の電流値を手動で調節することによって行った。この方法により炉温は 2000°C で $\pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲内に保つことが可能であった。温度は上部测温孔を通して光高温計によって測定した。真空度の測定にはイオン真空計を使用した。

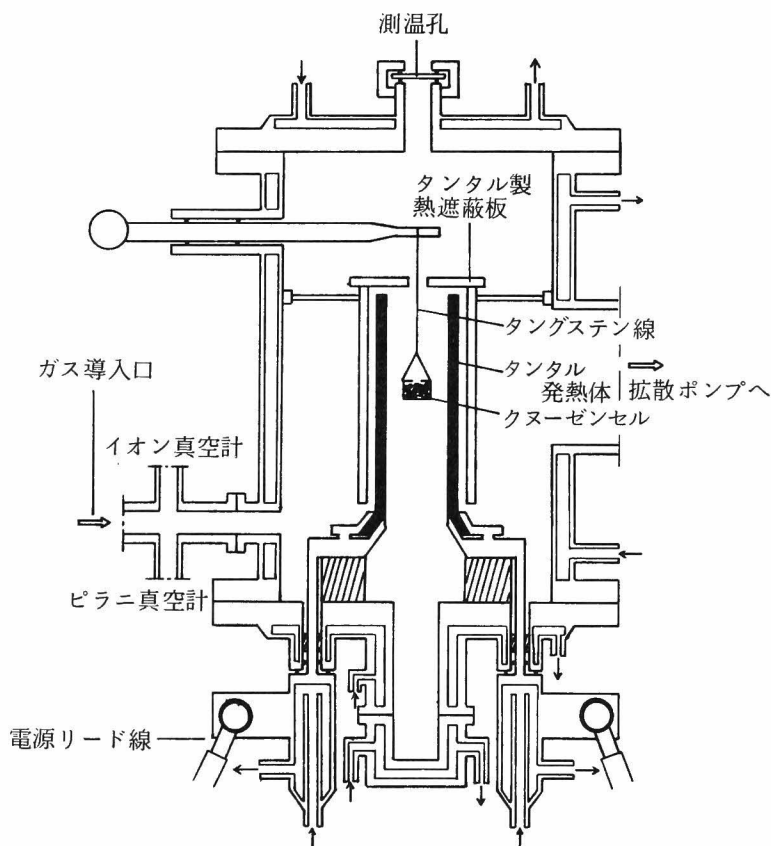


図 2.14 タンタル発熱体の真空高温炉

操作手順を以下に説明する。アルミナ製セルを希フッ酸で洗浄したのち、大気中で約 1000°C ，1時間の空焼きを行い，さらに高温真空炉で $1850^{\circ} \sim 1900^{\circ}\text{C}$ ，1～2時間の空焼きを行った。

目盛付顕微鏡でオリフィスの直径を数個所で測定し，オリフィスの断面積を求めた。約1mm径の粒状に調製したNb-Nb₂C-NbO₃相混合試料を精度0.1mgの直示天秤を用いて秤量し，クヌーゼンセルに入れてタングステン線で炉内に吊り下げた。1回の測定に使用した試料は約500mgである。拡散ポンプで炉内を 5×10^{-5} Torr以下に排気したのち，測定ごとに同一条件で所定の温度まで昇温し，0～300分恒温保持した。恒温保持が終了したとき一定の速度で降温し，炉体が冷却したのちアルゴンガスを炉内に注入してクヌーゼンセルを取り出し，試料重量を秤量した。なお測定の最高温度は 1775°C であった。これらのうち 1700°C 以上の温度における測定は分子流の条件を検討するためのものである。

2.2.4 実験結果および考察

2.2.4.1 昇温および降温中の試料の重量変化

測定前後の試料重量変化には，試料の昇温および降温中にオリフィスから噴出し

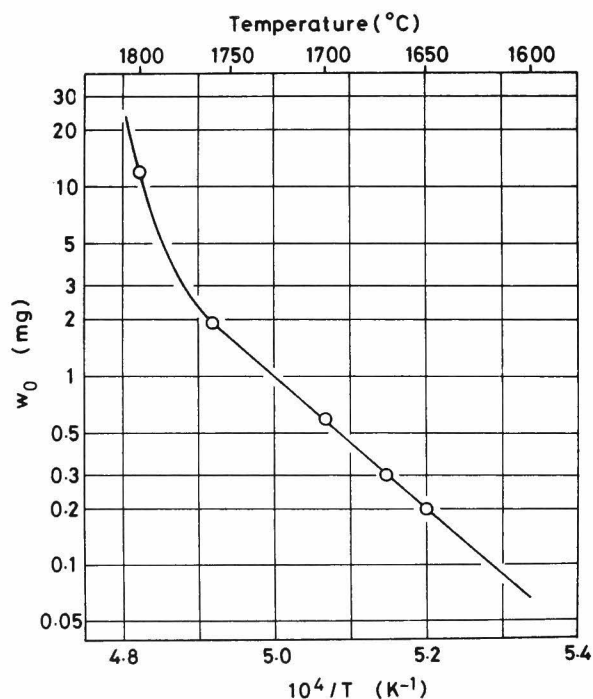


図 2.15 昇温および降温中の試料重量変化と温度の逆数との関係

たCOガスの重量も含まれる。したがって所定温度における平衡CO圧を求めるためには昇温および降温中の試料の重量変化を総重量変化から差引かなければならない。そこで各温度において保持時間0分の試料の重量変化を測定した。その結果を示したのが図2.15である。1600°C以下では、昇温および降温中の重量変化は0.1 mg以下となり無視できることがわかる。なおこの図に示した測定結果は同一のクヌーゼンセルによるものでないため、厳密にはオリフィスの断面積を考慮すべきであるが、その差はわずかで無視できる程度のものである。

2.2.4.2 試料の平衡状態の確認

クヌーゼン法によって平衡CO圧を求めるためには、試料が所定温度に保持されている間、セル内の凝縮相と気相とは常に平衡状態を保っていなければならない。これを実現するために2.2.3.1で述べた方法により、Nb、Nb₂CおよびNbOの3相を微細に分散させ、かつ表面積を大きくすることにつとめた。

その結果、セル内に平衡状態が実現しているか否かを確認するため、1700°Cにおいて保持時間を変化させ、保持時間と試料の重量変化との関係を求めた。その結果を図2.16に示した。図から明らかなように w_{CO}/A （オリフィスの単位断面積当りのCOガスの噴出量）と保持時間との間には良好な直線関係が得られている。この図では昇温および降温中のCOガスの噴出量は差引いてあるので、保持時間0分で原点を通る直線が得られている。平衡状態が保たれている場合には、式(2.7)

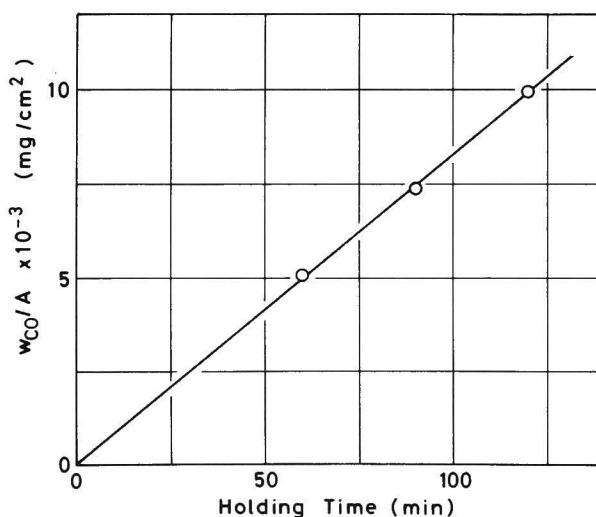


図2.16 1700°Cにおけるオリフィスの単位断面積当りのCOガスの噴出量と保持時間との関係

において p_i が一定となり、 w_i/A は時間に比例するはずである。図 2.1 6 からこのことが確かめられた。

さらに平衡 CO 圧は温度のみの関数で保持時間には依存しないことを確認するために、表 2. 6 に示したように各温度における測定で保持時間を変化させた。ただし重量変化が小さすぎて試料の秤量精度が誤差に影響するような領域では実験を行わなかった。その結果から後で説明する図 2. 1 7 に示したように平衡 CO 圧の対数と温度の逆数との間には良好な直線関係が得られている。これらのことから本実験ではクヌーゼンセル内において平衡状態は保たれていたものと考えられる。

表 2. 6 Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡下における CO 圧の測定条件と実験結果

実験 番号	実 験 条 件			試 料 重 量		重 量 変 化				平衡 CO 圧 (Torr)
	保 持 温 度 (°C)	保 持 時 間 (min)	オリフィス の 断 面 積 (cm ²)	実験前 (mg)	実験後 (mg)	全重量 変 化 (mg)	NbO _x によ る重量変化 (mg)	昇温・降温 時の重量 変化 (mg)	CO ガスの 重量変化 (mg)	
1	1500	300	1.63×10^{-3}	469.8	468.4	1.4	0	0	1.4	0.007
2	1525	300	1.63×10^{-3}	513.6	510.7	2.9	0	0	2.9	0.014
3	1545	300	1.63×10^{-3}	499.2	495.7	3.5	0	0	3.5	0.016
4	1560	240	1.87×10^{-3}	500.7	497.2	3.5	0	0	3.5	0.018
5	1580	300	1.63×10^{-3}	492.5	486.3	6.2	0	0	6.2	0.029
6	1600	240	1.82×10^{-3}	500.4	492.9	7.5	0	0.1	7.4	0.039
7	1610	180	1.82×10^{-3}	487.0	479.5	7.5	0	0.1	7.4	0.055
8	1625	200	1.82×10^{-3}	505.9	497.8	8.1	0	0.1	8.0	0.051
9	1640	90	1.87×10^{-3}	501.4	496.0	5.4	0	0.2	5.2	0.073
10	1650	120	1.82×10^{-3}	483.2	476.3	6.9	0	0.2	6.7	0.072
11	1670	120	1.63×10^{-3}	495.9	487.2	8.7	0.1	0.3	8.3	0.101
12	1700	90	1.82×10^{-3}	501.6	487.2	14.4	0	0.6	13.8	0.202
13	1700	120	1.63×10^{-3}	484.0	467.1	16.9	0.1	0.6	16.2	0.199
14	1710	60	1.87×10^{-3}	491.1	480.8	10.3	0	0.8	9.5	0.204
15	1740	30	1.87×10^{-3}	505.9	491.1	14.8	0	1.5	13.3	0.574
16	1755	25	1.87×10^{-3}	491.5	471.1	20.4	0	2.5	17.9	0.898
17	1775	15	1.90×10^{-3}	498.4	484.6	13.8	0	4.4	9.4	0.806

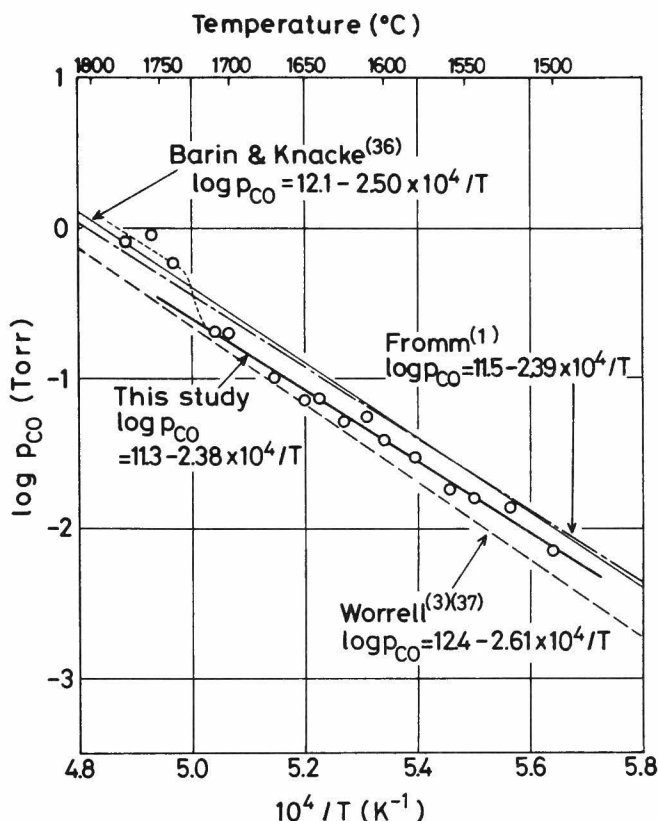


図 2.17 Nb-Nb₂C-NbO 3 相領域の平衡CO圧の対数と温度の逆数との関係

セル内の平衡を乱す可能性のある他の要因はクヌーゼンセルと試料との反応である。本実験ではクヌーゼンセルにSSA-Sアルミナを使用したが生、試料あるいはCOガスとの反応はおこらなかった。すなわち実験前後のセル自身の重量変化は±0.1 mgで無視でき、試料はセルに全く付着していなかった。また1750°C近傍の温度では使用後のセルは黒灰色を呈したが、1700°C以下の温度では数回使用してもわずかに灰色に変化した程度であった。

2.2.4.3 平衡CO圧の測定結果

平衡CO圧の測定条件と測定結果を表2.6にまとめて示した。これらの実験における噴出蒸気にはCO分子以外に揮発性低位酸化物であるNbOおよびNbO₂が存在する。これらの圧力はCOガスに比較して低いが、分子量が大きいため、温度が高く、かつ保持時間が長い場合は無視できなくなることが予想される。そこで3.1節

で求められるこれらの酸化物の平衡蒸気圧を用いて重量変化を補正した。この補正値は比較的高温で保持時間の長い実験番号 11, 13 で約 0.1 mg であり, 他の実験ではそれ以下であった。また金属ニオブの蒸気圧はきわめて低くすべての実験において無視することができる。

図 2.17 に実験結果から求めた平衡 CO 圧の対数を温度の逆数に対してプロットして示した。1500°ないし 1710°C の温度範囲では両者の間に直線関係が成立し, 最小自乗法により次式を得た。

$$\log p_{\text{CO}} = 11.3 - 2.38 \times 10^4 / T \quad (2.11)$$

ここで p_{CO} は平衡 CO 圧 (Torr) であり, T は温度 (K) である。1740°C 以上の温度領域では CO 圧は式 (2.11) による推定値よりも高い値を示しており, その部分を破線で示した。この現象は後述するように噴出蒸気の流れが分子流から粘性流に変化したためであると考えられる。

またこの図には Barin ら⁽³⁶⁾, Fromm⁽¹⁾ および Worrell⁽³⁾⁽³⁷⁾ から引用した Nb₂C および NbO の標準生成自由エネルギーから計算される反応 (2.3) の平衡 CO 圧も同時に示した。これらの計算値を本節の実験結果と比較すると両者はよく一致していると考えられる。

さらに式 (2.11) から計算される反応 (2.3) の標準自由エネルギー変化を上述の計算値とあわせて表 2.7 に示した。

表 2.7 Nb₂C(s)+NbO(s)=3Nb(s)+CO(g)の
反応の標準自由エネルギー変化

研 究、 者	ΔG° (cal)
本 研 究	108900 - 38.5 T
Barin and Knacke ⁽³⁶⁾	114200 - 42.0 T
Fromm ⁽¹⁾	109500 - 39.5 T
Worrell ⁽³⁾⁽³⁷⁾	119300 - 43.5 T

図 2.1 7 に示した本実験の測定結果は直線性が良好で、かつ各 2 元系の標準生成自由エネルギーの値を用いた計算値と良く一致していることから Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域に関して以下のような推論が成立する。Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域における Nb₂C と NbO の相互溶解度は無視できるほど小さい。またこの 3 相領域の酸素の活量は Nb-NbO 2 相領域のそれに近似的に等しく、炭素の活量は Nb-Nb₂C 2 相領域のそれに近似的に等しい。

2.2.4.4 クヌーゼン法の適用範囲

図 2.1 7 に示した 1740°C 以上の温度における測定点は、式 (2.1 1) の直線で表わされる CO 圧の外挿値よりも高い値を示した。これは本実験で使用したセルのオリフィス直径では、1710°C ~ 1740°C の間でオリフィスから噴出する CO ガスの流れが分子流から粘性流に遷移し、式 (2.7) が適用できなくなったことによるためと考えられる。すでに 2.2.2 で述べたように、分子流の限界となるオリフィス直径と平均自由行程との比は 1 ~ 1/10 の範囲であるとされている。ここでは本実験の結果からその比を求めることとした。

1710°C における平均自由行程は式 (2.1 1) を式 (2.1 0) に代入して計算すると 0.25 cm を得る。一方、本実験で使用したオリフィスの直径は 0.046 ~ 0.049 cm であるから、オリフィス直径と平均自由行程との比は 0.18 ~ 0.20 となる。したがって図 2.1 3 に示したような形状のクヌーゼンセルでは、オリフィス直径が気体分子の平均自由行程の約 1/5 以下であれば分子流とみなすことができるものと考えられる。

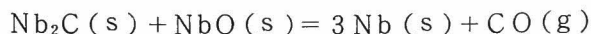
2.2.5 要 約

本節においては減圧炭素熱還元法によって金属ニオブ相を得るための限界圧力である Nb-Nb₂C-NbO 3 相領域の平衡 CO 圧を、SSA-S アルミナ製クヌーゼンセルを用いてクヌーゼン法により測定し、以下に示す結果を得た。

(1) 1500°C ~ 1710°C の温度範囲で平衡 CO 圧の対数は温度の逆数に対して次の一次式で与えられる。

$$\log p_{\text{CO}} = 11.3 - 2.38 \times 10^4 / T$$

ここで p_{CO} は平衡 CO 圧 (Torr) であり, T は温度 (K) である。この結果から



の反応の標準自由エネルギー変化は次式のように計算された。

$$\Delta G^\circ = 108900 - 38.5T \quad (\text{cal})$$

これらの結果は他の研究者によって求められた Nb_2C および NbO の標準生成自由エネルギーを用いて計算される値と良く一致した。したがって $\text{Nb}-\text{Nb}_2\text{C}-\text{NbO}$ 3 相平衡領域において Nb_2C と NbO の相互溶解度は無視できるほど小さく, またこの 3 相領域の酸素の活量は $\text{Nb}-\text{NbO}$ 2 相領域のそれに近似的に等しく, 炭素の活量は $\text{Nb}-\text{Nb}_2\text{C}$ 2 相領域のそれに近似的に等しいと考えられる。

(2) 1740°C 以上の測定点は上記の一次式で表わされる平衡 CO 圧よりも高い値を示した。これは $1710^\circ\sim 1740^\circ\text{C}$ の温度領域において噴出蒸気の流れが分子流から粘性流に移移するためであると考えられる。本実験で使用した形状のクヌーゼンセルでは, オリフィス直径が気体分子の平均自由行程の約 $1/5$ 以下であれば分子流とみなすことができる。

2.3 Nb-C-O 固溶体中の炭素および酸素の熱力学的挙動

2.3.1 緒 言

高融点金属であるニオブは炭素, 酸素, 窒素, 水素などの非金属元素と熱力学的に安定な固溶体を形成する。したがってこれら非金属元素の高温における熱力学的挙動は, 金属ニオブの精製あるいは溶製時, ならびに金属ニオブを耐熱材料として使用する際の, 雰囲気との相互作用を解明する上できわめて重要な因子である。

本節では, 酸化物の減圧炭素熱還元法による金属ニオブの製造に関する基礎的知見を得るため, 金属ニオブ中に固溶する炭素および酸素の熱力学的性質, すなわち気相の平衡圧-温度-炭素および酸素濃度の関係を, 減圧炭素熱還元の温度範囲である $1800^\circ\sim 2000^\circ\text{C}$ において実験によって測定することを試みた。

現在までに $\text{Nb}-\text{C}-\text{O}$ 系の 1800°C 以上における炭素および酸素の熱力学的挙動に関する研究は Fromm らの報告⁽³⁸⁾ がただ 1 つあるだけである。すなわち

Frommらは1600°～1900°Cの温度範囲でCOガスの解離平衡を利用して、炭素と酸素のモル比が1に保たれる条件下でNb-C-O固溶体領域の圧力-温度-組成の関係を求めている。

ニオブは高温において炭素および酸素と広い組成範囲のNb-C-O固溶体を形成する。この固溶体領域では気相との平衡において系の熱力学的自由度は3であるから、気相を介して固溶体の平衡状態を確立するためには、温度、全圧のほかCOガスとCO₂ガスとの混合比も考慮しなければならない。ところがニオブ中の炭素および酸素の化学ポテンシャルはきわめて小さいために、CO-CO₂混合ガスの圧力は低圧となり、さらにCO₂濃度がきわめて低いため実際上無視することができて、結局この固溶体領域の気相は低圧COガス平衡として取扱うことができる。

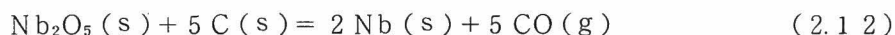
本節の測定法として次のような低圧ガス流動平衡法を用いた。すなわちCOガスを炉内へ一定の低流量で導入し、排気速度とのバランスによりCOガスを一定の低圧に保持して、所定の温度に保ったNb-C-O固溶体試料と平衡させ、急冷した試料中の炭素および酸素濃度を分析することによりその平衡濃度を決定した。

2.3.2 実験方法

2.3.2.1 Nb-C-O固溶体の作製

Nb-C-O固溶体はNb₂O₅の減圧炭素熱還元法により作製した。試料作製の概要は2.2.3.1とほぼ同様である。

Nb-C-O固溶体を作製する場合には



なる還元反応を利用する。この還元の末期には炭素および酸素を多量に固溶した気孔性の焼結体金属相が生成する。さらに引続いてこれを2000°C近傍の温度で10⁻³ Torr以下に保持すると炭素および酸素濃度は低下する。また1800°C以上の温度では還元末期にはニオブの低位酸化物であるNbO、NbO₂の揮発による脱酸効果のために金属中には炭素が多く残存する傾向にある。したがって出発原料であるNb₂O₅と黒鉛との混合物中の炭素と酸素のモル数の比、すなわち配合C/Oモル比を0.95～1.00の範囲で変化させ、種々の炭素および酸素濃度のNb-C-O固溶体を多数作製した。

出発原料のニオブ酸化物－黒鉛混合物は 0.8 t/cm^2 の圧力で $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の直方体に圧縮成形したもので、還元反応によって得られる生成物は約 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ の大きさに焼結、収縮していた。この固溶体の表面積を増加させるため $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 程度の粒状に破碎し、平衡実験用試料とした。また試料の一部はさらに約 2200°C の温度で固相真空脱ガスを行い、炭素および酸素濃度のより低い平衡実験用試料をも作製した。平衡実験に供するこれらの試料はすべて炭素および酸素分析を行った。

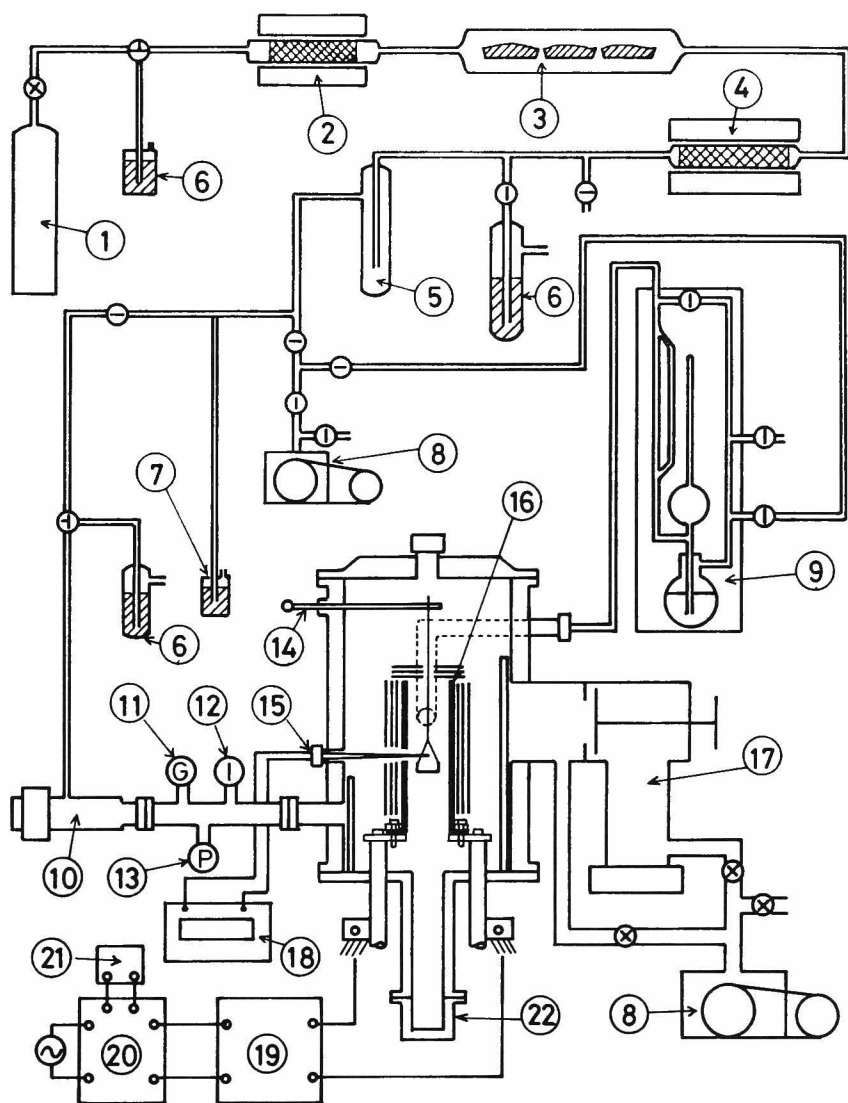
2.3.2.2 実験装置

図2.18は実験装置の概略図であり、COガス清浄回路と高温真空炉から成り立っている。CO₂濃度が既知（100ないし1000 ppm）のCOガスをボンベから $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ に保持されたパラジウム触媒炉に導入し、不純物の水素を不純物の酸素と反応させて水蒸気とする。この水蒸気はボンベのCOガス中に含まれている水分とともに、過塩素酸マグネシウムで吸収除去する。次に約 400°C に保持された銅ネットで酸素を除去する。このようにして不純物を除去したCOガスは、スローリークバルブによって流量を微少に絞り、真空炉内に導入した。炉体のCOガス導入口と反対の位置から油拡散ポンプで排気することにより、系内を $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ Torr}$ の範囲の一定の低圧に保持した。圧力測定はイオン真空計、ピラニ真空計、マクラウド真空計を用い、絶対圧の測定に信頼性のあるマクラウド真空計の測定値を炉内圧とした。

本実験では上述のような低圧ガス流動平衡法を用いたが、この方法以外にCOガスをArなどの不活性ガスと混合することにより全圧を大気圧とする測定法も考えられる。その方が装置を簡略化することが可能であろう。しかしながらArとCOの混合ガスでCO分圧を前述の圧力範囲とするためには、両者の混合比を $10^4 \sim 10^6$ にしなければならず、混合装置ならびに混合精度の点で問題が多く良好な実験精度が得られないと考えた。

高温真空炉の構造はすでに2.2.3.4で述べたので省略する。ただし本実験においては温度はW/Re 5－26熱電対を用いて試料直上の位置で測定した。

試料はタンタル製バスケットに入れ、タングステン線で吊し、実験終了後落下装



- ① CO-CO₂ ガスポンプ ② バラジウムアスベスト炉 ③ Mg(ClO₄)₂ ④ 銅ネット炉
 ⑤ トラップ ⑥ バブラー ⑦ 水銀柱 ⑧ 油回転ポンプ ⑨ マクラウド真空計
 ⑩ スローリークバルブ ⑪ ガイスラー管 ⑫ イオン真空計 ⑬ ビラニ真空計
 ⑭ 試料落下装置 ⑮ W/Re 5-26 熱電対 ⑯ タンタル発熱体 ⑰ 拡散ポンプ
 ⑱ ミリボルト計 ⑲ トランス ⑳ SCR ㉑ 制御器 ㉒ 水冷銅カップ

図 2.18 低圧ガス流動平衡法の実験装置

置により、バスケットを下部の水冷銅カップ内に落下させることにより急冷した。

試料は発熱体と熱遮蔽板によって囲まれ、炉内のガスの入口と出口にはガス流に対する邪魔板を設置してあるので、高速で炉内に流入したガスが直接試料に衝突しないようになっている。またマクラウド真空計へ通じる測定孔はガスの流れと直角の方向に設置されており、静圧が測定できるように努めた。

2.3.2.3 平衡実験の操作

試料約 0.6 ～ 0.7 g を 8 mm × 8 mm × 4 mm のタンタル製バスケットに入れ、タングステン線で炉内に吊した。拡散ポンプで炉内を十分に排気したのち、約 40 分間で 1800°, 1900° または 2000°C の各所定温度まで昇温した。その昇温途上の 1400° ～ 1500°C に達した時点でガスの導入を開始し、スローリークバルブを微調整して徐々にガス流量を増加させ、所定温度に到達すると同時に所定の炉内圧に保持するようにした。

初期の実験においては平衡到達時間を求める目的で、試料中の酸素および炭素濃度が上昇する方向と低下する方向についてそれぞれ実験を行い、約 180 分で平衡状態に到達していることがわかったので、以後は保持時間を 180 分として実験を行った。

実験終了後の急冷試料は軽く焼結しており、落下時にバスケットから飛散することなく、また容易に取り出すことができた。

高温において CO ガスは試料と反応するだけでなく、発熱体あるいは熱遮蔽板のタンタルとも反応して酸素および炭素が吸収されるので、各実験の終了後毎回真空中約 2200°C で発熱体および熱遮蔽板の脱ガスを行った。

2.3.2.4 ニオブ中の酸素および炭素の分析法

(1) ニオブ中の酸素の分析法

ニオブ中の酸素は Ströhlein 社製酸素分析装置を使用してキャリアーガス・電量滴定法によって分析を行った。

分析方法の要旨は以下に示すとおりである。Ni 箔に包んだ試料を抽出炉内に設置された黒鉛ルツボ内の Ni 浴中へ落下させ、アルゴン気流中で融解する。試料中の酸素を CO ガスとして抽出し、アルゴンガスとともに酸化剤である I_2O_5 に

通してCO₂ガスに酸化する。このCO₂ガスを弱アルカリ性過塩素酸バリウム溶液に吸収させ、溶液の水素イオン濃度（pH）の上昇分を電解によってもとの値に戻す。このとき電解に要した電気量を測定して酸素を定量する。

抽出炉の最高温度は約2000°Cであるので、高融点金属は融解せず、必ず金属浴を使用しなければならない。本分析方法ではニッケルを使用した。一般に金属浴は次のような性質を有していることが必要である⁽³⁹⁾。

- i) 金属浴が試料と合金を作り、酸素の活量を増大させるもの。
- ii) 抽出温度で炭素を適当に溶解し、しかも固体の炭化物を形成しないこと。
- iii) 蒸気圧が小さくゲッター作用がないこと。

以上のような性質を有し、実用に供される浴金属には白金、鉄、ニッケル、コバルト、銅などがある。白金は最も多くの金属の分析に用いられ良好な結果を得るすぐれた浴金属であるが、高価であり、またその回収が煩雑であることなどの点から、その代りに鉄、ニッケルを用いた例が多い。著者はこの両者を比較検討したが、鉄は炭素の溶解度が大きいと黒鉛ルツボを浸食しやすく、しばしば溶湯が漏洩して発熱体が破損した。ニッケルではこの現象は見られず分析値の信頼性も良好であったので、本研究の分析法ではニッケルを金属浴として使用した。

この分析法は金属ニオブだけでなく、ニオブ合金（第5章の実験で使用）中の酸素の定量にも適用した。その定量濃度範囲は50ないし5000 ppmであり、分析精度は酸素500 ppmを含む試料を例にとると±10 ppmであった。

(2) ニオブ中の炭素の分析法

ニオブ中の炭素は電量滴定法によって分析を行った。分析装置は燃焼炉と、前述の酸素分析装置の一部であるCO₂ガス定量装置を接続したものである。

炭素の分析は試料を酸素気流中で燃焼させて炭素をCO₂ガスとし、これを前述の酸素の場合と同様に定量した。

この方法により金属ニオブおよびニオブ合金中の炭素の定量を行ったが、その定量濃度範囲は20ないし3000 ppmであり、また分析精度は200 ppmの炭素を含む試料の場合±10 ppmであった。

2.3.3 実験結果および考察

2.3.3.1 平衡組成への到達

Nb-C-O固溶体を低圧のCO-CO₂混合ガスと接触させることによって平衡状態に到達させる低圧ガス流動平衡法において、試料が平衡に到達するための条件を把握するために、温度および圧力はそれぞれ1800°Cおよび 3×10^{-3} Torrの一定条件に保ち、試料の組成、保持時間ならびにガス組成を変化させて実験を行った。

その結果を図2.19に示した。保持時間は180, 240, 360分の3水準に変化させたが、この図からわかるように180分で平衡状態に到達していると考えられる。平衡に到達する経路としては試料の酸素と炭素の濃度が増加あるいは減少する方向をとるように、種々の試料組成を選んだ。これらのうち試料1および2は減圧炭素熱還元の後、さらに約2200°Cで真空ガスを行って得たものである。どちらの方向から出発しても平衡組成は1本の双曲線上にのることが図より認められる。

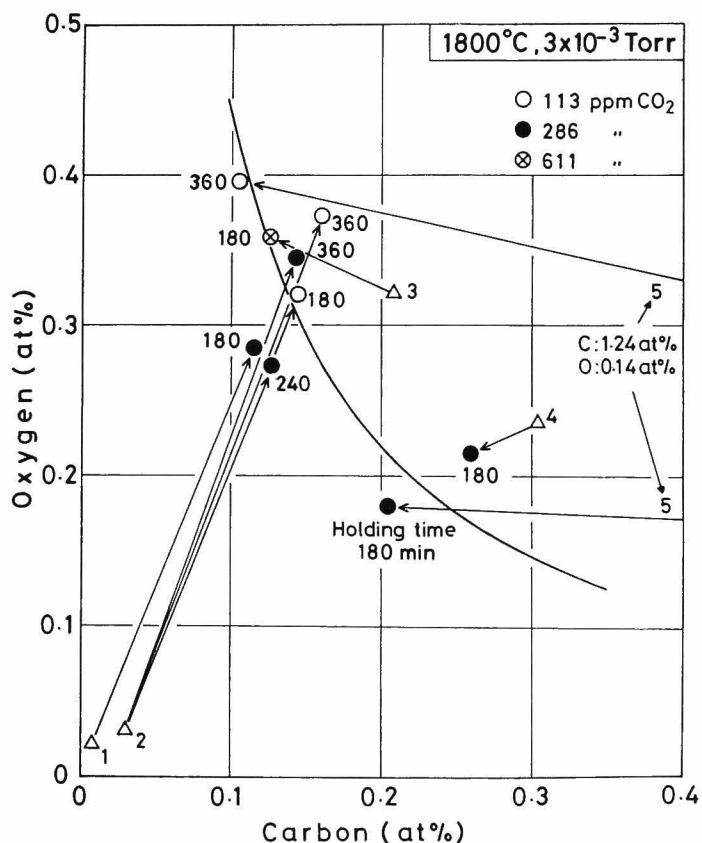


図 2.19 ニオブ中の炭素および酸素の平衡組成と実験条件との関係

またこの図では試料の初期組成と平衡組成を便宜上直線で結んであるが、必ずしもこれらの直線上を組成が移動するかどうかは明らかではない。

またCOガス中のCO₂濃度は図に見られるように平衡組成に顕著な影響を与えないことがわかった。理論的にはCO₂濃度の増加にともなって酸素の化学ポテンシャルは増大し、炭素の化学ポテンシャルは減少するので、平衡組成は図2.19の曲線上を左上の方向に移動すべきであるが、そのような挙動は認められなかった。この点に関してさらに以下のような考察を行った。

2.3.3.2 Nb-C-O固溶体の熱力学的取扱い

Nb-C-O固溶体中の炭素および酸素とCO-CO₂混合ガスとの平衡反応は次式によって表わされる。



ここでは記号 $[]_{Nb}$ はNb中に固溶した状態を表わす。炭素および酸素の標準状態をそれぞれ純粋グラファイトおよび1気圧の純酸素ガスにとり、固溶体中のそれぞれの活量を a_c, a_o , モル分率を N_c, N_o , 活量係数を r_c, r_o で表わし、式(2.13)および式(2.14)の平衡定数をそれぞれ K_1, K_2 とすれば次式が成立する。

$$N_c N_o = p_{CO} / K_1 r_c r_o \quad (2.15)$$

$$N_c N_o^2 = p_{CO_2} / K_2 r_c r_o^2 \quad (2.16)$$

この両式の間係を模式的に示したのが図2.20である。系の温度および全圧が一定の条件下で、CO₂濃度の異なる3種類の混合ガスにおける試料中の炭素および酸素の平衡濃度は式(2.15)および式(2.16)で表わされる二つの曲線の交点a'', b'', c''によって与えられる。

ところが、NbOおよびNb₂Cの標準生成自由エネルギーの値⁽¹⁾を用いた数値計算によると、2000°C近傍でNb-C-O固溶体と平衡するCO-CO₂混合ガスは、その全圧は約0.3 Torr以下で低圧であり、また p_{CO_2} / p_{CO} 比は約 10^{-3} 以下できわめてCO₂濃度が低い。

このような条件下では図2.20で例えば点aの組成の固溶体試料を曲線Aおよび

A'にそれぞれ相当する p_{CO} および p_{CO_2} の混合ガスと平衡させたとき、その炭素および酸素濃度は平衡点である両曲線の交点 a'' へ直接到達することが困難であり、COガスの平衡曲線A上の点 a' に到達して實際上停滞する。これは固相とCOガスとの平衡がCO₂ガスとの平衡にくらべて圧倒的に優先することによるものと考えられる。

図2.19の実験結果はこのような説明でき、したがって平衡状態に到達しないと考えるよりも、むしろ式(2.13)で示されるCOガスが関与した平衡のみが実際上成り立ち、式(2.14)の反応は無視することができると考えるのが妥当であろう。

なお本実験におけるCOガス中のCO₂濃度は100～1000 ppmの範囲であるので、全圧一定のときの p_{CO} はほとんど変化せず図2.20のA、BおよびCの3本の曲線は実際上一致するとみなしてさしつかえない。したがって本実験結果は良好な近似をもって単一の曲線によって表わされるものと考えられる。

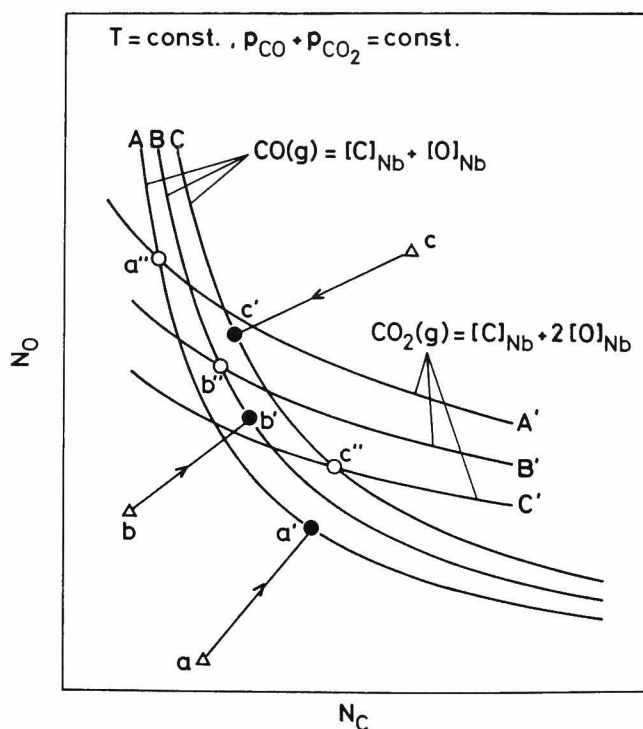


図2.20 ニオブ中の炭素および酸素とCO-CO₂系気相との平衡関係の模式図

2.3.3.3 圧力－温度－組成の関係

前述のように、試料の平衡組成に対するCO₂ガスの寄与は實際上無視することができ、全圧はCO分圧と一致するとみなし得るため、Nb－C－O固溶体の熱力学的性質を平衡CO圧－温度－組成の関係によって論じることができる。

図2.2 1，図2.2 2および図2.2 3にはそれぞれ1800°，1900°および2000°Cの各温度における測定結果を示した。後に説明するように、系の温度および圧力が一定の測定点における炭素と酸素の濃度積はほぼ一定で、これらを双曲線で表わすことができる。またそれぞれの測定点のCO₂濃度は異なっているが、前に述べた理由からここでは無視することとした。またこれらの図に示した溶解度の曲線はNb－C系^{(19)~(22)}およびNb－O系^{(8)(12)~(17)}の各2元系における溶解度と、炭素と酸素のモル比が1に保たれるときの溶解度⁽³⁸⁾を参照して描いた。図2.2 3に示した2000°Cにおける測定結果については、溶解度は図の座標軸の範囲よりもさらに高濃度であるため図示されていない。

図2.2 4には炭素と酸素の濃度積の対数と平衡CO圧の対数との関係を示した。ここでC_c，C_oはそれぞれ炭素および酸素濃度（at %）である。式（2.1 5）の両辺の対数をとると、

$$\log p_{\text{co}} = \log N_{\text{c}}N_{\text{o}} + \log K_1 r_{\text{c}} r_{\text{o}} \quad (2.1 7)$$

となる。一方、図2.2 4からわかるように系の温度およびCO圧が一定であれば炭素と酸素の濃度積はほぼ一定であり、かつこの濃度積と平衡CO圧はそれぞれを対数で表示すると傾き1の直線となるから、式（2.1 7）の右辺第2項は組成に依存せず、温度のみの関数となる。したがってNb－C－O固溶体の熱力学的性質を

$$\log p_{\text{co}} = \log N_{\text{c}}N_{\text{o}} + f(T) \quad (2.1 8)$$

の関係式によって表現することができる。各温度においてf(T)を求め、次式を得た。

$$\log p_{\text{co}} = \log C_{\text{c}}C_{\text{o}} + 6.17 - 1.52 \times 10^4/T \quad (2.1 9)$$

(1800°～2000°C)

ここで p_{CO} は平衡CO圧 (Torr), C_c , C_o はそれぞれ炭素および酸素濃度 (at%),
 T は温度 (K) である。

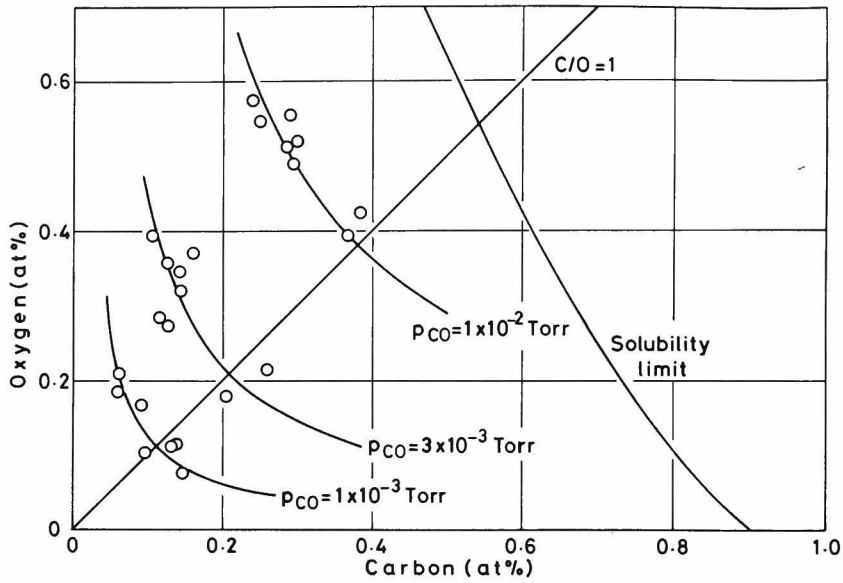


図 2.21 1800℃におけるニオブ中の炭素濃度と酸素濃度の関係

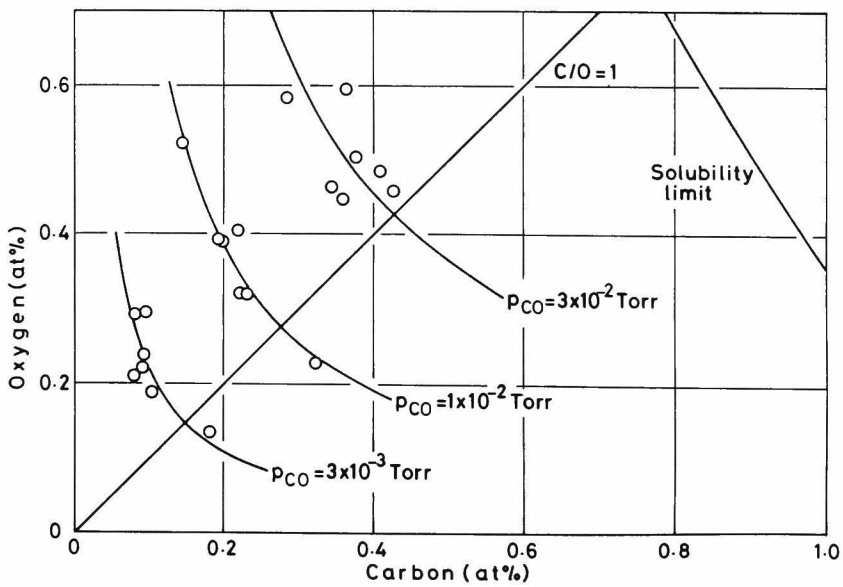


図 2.22 1900℃におけるニオブ中の炭素濃度と酸素濃度の関係

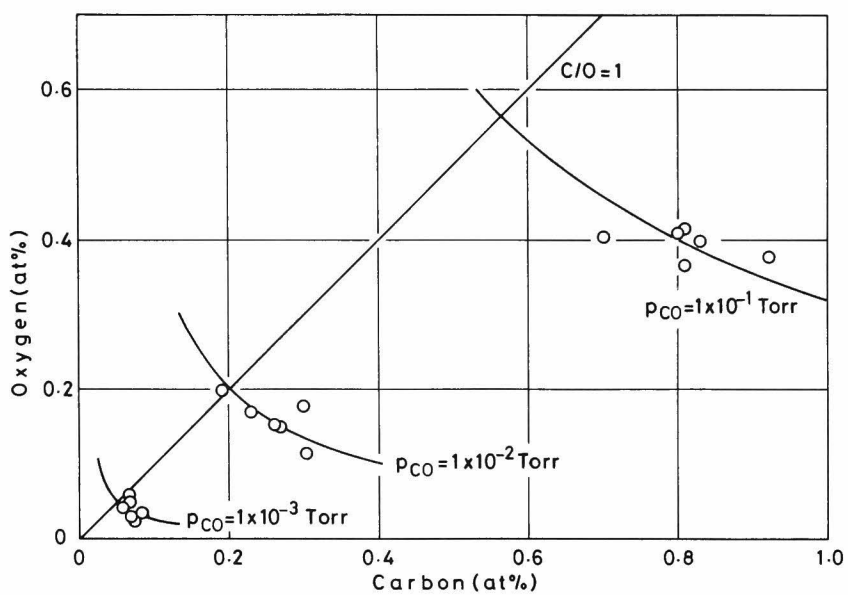


図 2.2.3 2000℃におけるニオブ中の炭素濃度と酸素濃度の関係

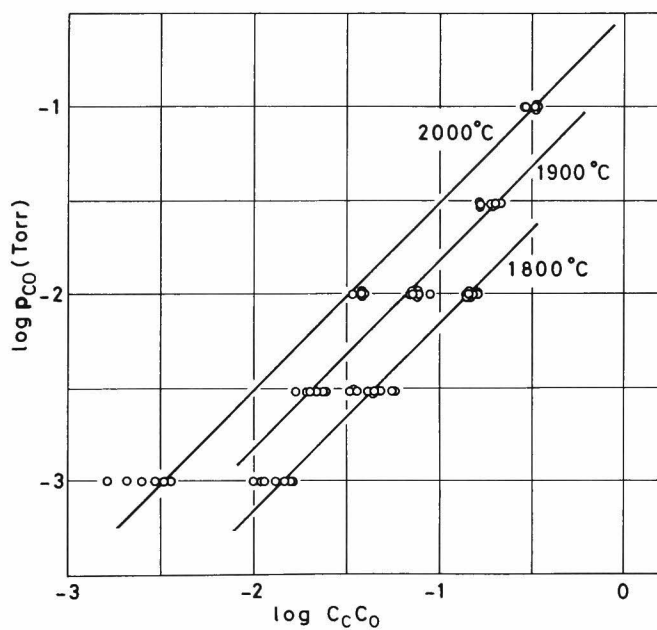


図 2.2.4 ニオブ中の炭素と酸素の濃度積の対数とCO圧の対数との関係

上述のように式(2.17)の右辺第2項 $\log K_1 r_c r_o$ は温度のみの関数であるから、一定温度で活量係数の積 $r_c r_o$ は一定である。本実験において対象としている Nb-C-O 固溶体の炭素と酸素の希薄濃度領域で、炭素と酸素の活量がともに Henry の法則に従い、かつ互いに独立で相互作用がないものと仮定すれば、 r_c および r_o はそれぞれ一定となるはずである。しかしながら上述のように積 $r_c r_o$ が一定であっても r_c および r_o のそれぞれが一定であるとは限らない。炭素および酸素濃度が希薄領域にあるため、 r_c および r_o のそれぞれが一定である可能性は存在するが、本実験の結果から直ちにその結論は下し得ない。

Fromm⁽³⁸⁾は Sieverts の装置を用いて CO ガスの解離反応により炭素と酸素のモル比が1に保たれる条件下で、本系に関する圧力-温度-組成の関係を求めている。本実験の結果をFrommらの結果と比較したのが図2.25である。この図は炭素と酸素のモル比が1のもとで、炭素または酸素濃度の対数と平衡CO圧の対数との関係を示したものである。なおFrommらの結果は破線で示したが、Nb-C-O固溶体中の炭素と酸素の溶解度は折点の部分に相当する。溶解度以上における析出相が炭化物か酸化物かは不明であったので、彼らは β 相と名付けている。この β 相が析

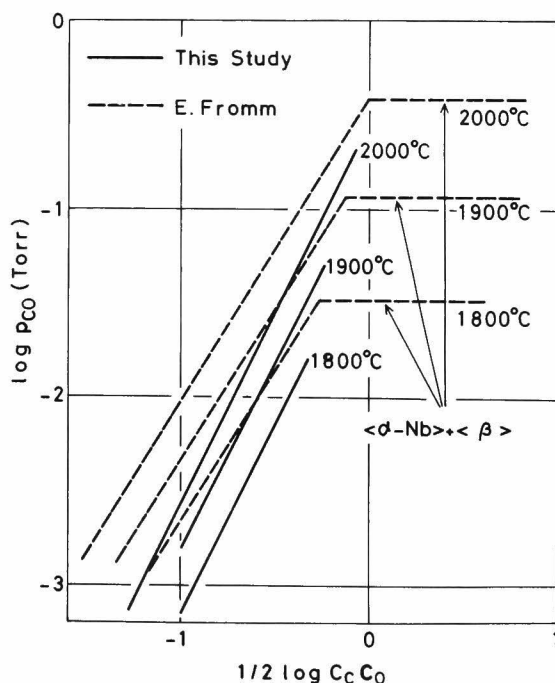


図 2.25 炭素と酸素のモル比1の条件下における濃度の対数とCO圧の対数との関係

出する領域では各温度でそれぞれ一定の平衡CO圧を示していることがわかる。

図 2.25 において、本実験の結果は式 (2.19) の右辺第 1 項の C_c と C_o を等しく置いているので、傾きが 2 の直線となっている。Fromm らの結果は傾きが 1.6 であるが、彼らによるとこれは実験の誤差によるものであり、炭素および酸素濃度が希薄で Henry 領域にあるため傾きは 2 になるべきだとして次のように表わしている。

$$\begin{aligned}\log p_{CO} &= 2 \log C_{CO} + 6.20 - 1.48 \times 10^4 / T \\ &= \log C_c C_o + 6.20 - 1.48 \times 10^4 / T \quad (2.20) \\ &\quad (1600^\circ \sim 1900^\circ \text{C})\end{aligned}$$

ここで p_{CO} は平衡CO圧 (Torr), C_c , C_o , C_{CO} はそれぞれ金属ニオブ中の炭素、酸素およびCO濃度 (at %), T は温度 (K) である。図 2.25 あるいは式 (2.20) を本実験の結果と比較すると、Fromm らの結果はCO圧が 1.5 ~ 2 倍高い値を示しているが、両者はほぼ一致しているとみなしてよからう。

2.3.3.4 Nb-C-O 固溶体と気相との反応に関する考察

本節の測定では 1800° ~ 2000°C の温度範囲における本系の気-固相平衡を解明するため低圧ガス流動平衡法を試みた。この方法は温度、全圧ならびにCO/CO₂混合比を固定して固相の炭素および酸素の化学ポテンシャルを制御することを目的とするものである。一方、実験結果から本系では實際上COガスのみが平衡に関与し、CO₂ガスの寄与は無視できることが判明した。この点に関して以下のような考察を行った。

気-固相平衡の反応では、気相が凝縮相と接触することによってのみ、気体分子が一部分解して凝縮相と移行したり、または凝縮相内の成分が気相へ移行して、それぞれの成分の授受が行われる。すなわち気体分子が固体表面と衝突することによってのみ気-固相平衡が成り立つ。

そこで上記の実験結果について気体分子運動論的考察を加えることとする。本実験の代表的な条件の一つとして例えば温度 2000°C, 全圧 10^{-2} Torr, CO₂ 濃度 200 ppm のCO-CO₂混合ガスを選ぶと、その成分ガスの性質は表 2.8 に示すとおりである。この表に示されたCOガスおよびCO₂ガスの固体表面への衝突頻度を比較すると、その比はほぼガス成分の混合比に近く、圧倒的にCOガスの方が大きい。したがって實際上COガスのみが関与した平衡反応が成り立っていると

考えられる。

なお溶鉄と平衡するCO-CO₂混合ガスのように全圧が1気圧の場合には、溶鉄面に衝突する分子の絶対数が大きいので希薄なCO₂ガスでも平衡反応に寄与するものとみなされている⁽⁴⁰⁾。

Nb-C-O系においては、揮発性低位酸化物であるNbOおよびNbO₂の存在は重要であり、減圧炭素熱還元法により金属ニオブを製造する時にはこれらの低位酸化物の揮発による脱酸の効果がある。図2.21ないし図2.23に見られるように、系の温度上昇にともなって試料の平衡組成は双曲線上の炭素濃度の高い領域に移行している。これは低位酸化物の揮発によるものと考えられる。しかし本実験では気相の平衡CO圧を固定し、実験後に分析によって固相の炭素および酸素濃度を決定しているため、組成と圧力との平衡関係は成り立っていると考えられる。ところがFrommら⁽⁸⁸⁾は、炭素と酸素のモル比が1に保たれる条件下で平衡CO圧を測定しているので、COガス以外の揮発性低位酸化物の影響は無視できず、それが顕著となる1900°C以上の実験は行い得なかったものと推察される。

表2.8 CO-CO₂混合ガス中のCOおよびCO₂分子の物理的性質
(温度2000°C, 全圧10⁻²Torr, CO₂濃度200ppm)

	CO	CO ₂
分子密度 (cm ⁻³)	4.2×10^{13}	8.5×10^9
平均熱運動速度 (cm・s ⁻¹)	1.3×10^5	1.1×10^5
平均自由行程 (cm)	6.3	4.1
気体分子の固体表面への衝突頻度 (cm ⁻² ・s ⁻¹)	1.0×10^{14}	8.8×10^{10}

2.3.4 要 約

Nb-C-O固溶体中の炭素および酸素の熱力学的性質、すなわち気相の平衡圧-温度-炭素および酸素濃度の関係を、減圧炭素熱還元法によって金属ニオブを製造する温度範囲である1800°C~2000°CにおいてCO-CO₂混合ガスの低圧ガス流動平衡法によって求め、次の結果を得た。

- (1) Nb-C-O固溶体とCO-CO₂混合ガスとの平衡反応は次式で表わされる。



一般に気-固相平衡は気体分子が固体表面と衝突することによってのみ成立する。しかし Nb-C-O 固溶体の平衡領域では固相と平衡する混合ガスの全圧が低く、かつ CO₂ 濃度もきわめて低いので、CO ガスが関与した平衡反応式のみが成立し、CO₂ ガスの関与した反応は実際上無視することができる。したがって Nb-C-O 固溶体の熱力学的性質を平衡 CO 圧-温度-炭素および酸素濃度の関係によって表わすことができる。

(2) 本実験の結果から 1800°~2000°C の温度範囲で平衡 CO 圧-温度-炭素および酸素濃度の関係として次式を得た。

$$\log p_{CO} = \log C_C C_O + 6.17 - 1.52 \times 10^4 / T$$

ここで p_{CO} は平衡 CO 圧 (Torr), C_C , C_O はそれぞれ炭素および酸素濃度 (at %), T は温度 (K) である。この値は現在までの唯一の測定例である Fromm らの結果と良く一致している。

(3) Nb-C-O 固溶体中の炭素と酸素の活量係数の積は一定温度では一定である。炭素および酸素濃度が希薄領域にあるため、これらの活量係数のそれぞれが一定である可能性は存在するが、本実験の結果から直ちにその結論を下すことは出来なかった。

2.4 Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図

2.4.1 緒言

Nb-C-O 3 元系における炭素と酸素の溶解度は金属ニオブの精製法を検討する際、熱力学的に重要な特性である。しかし現在までのところ Fromm ら⁽³⁸⁾ が炭素と酸素のモル比が 1 の条件下でこれを測定しているのみであり、Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図はいまだ不明である。これは従来、高温で Nb-C-O 系のような気相が関与する系に対して適用できる測定法がなかったためと思われる。

一方、高温質量分析法は蒸気種の同定、蒸発熱の測定、活量測定等の研究に多く

用いられている。筆者は質量分析法の高温冶金化学への新しい利用法として、これを平衡状態図の作成に応用することを試みた。

本節では 1627°C の一定温度における Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図をクヌーゼンセルー質量分析法によって求めることを目的とした。なお本実験の特徴としては、 CO^+ のイオン強度の測定に際して質量数 28 の N_2 ガスとの分離を明瞭とするため、 ^{13}C 安定同位体を使用して CO ガスの質量数を 29 として測定を行った。

2.4.2 測定原理

2.4.2.1 クヌーゼンセルー質量分析法によるイオン強度の測定原理

クヌーゼンセルー質量分析法によるイオン強度の測定は、クヌーゼンセル内に試料を入れ、所定の温度に保持して凝縮相と気相を平衡状態に保ち、蒸気の一部をオリフィスから真空中へ噴出させ、これをイオン源に導入することによって行われる。

クヌーゼンセルのオリフィスから単位時間に噴出する蒸気種 i の分子数 Z_i とその分圧 p_i との間には 2.2 節で示した式 (2.4) の関係がある。

中性の蒸気種 i が電子衝撃によってイオン化された場合に得られるイオン強度 I_i は、イオン化が行われる空間を通過する蒸気種 i の分子数 Z_i および通過に要する時間 t_i に比例する。 t_i は蒸気種 i の速度 v_i に反比例するので次式が得られる⁽²⁶⁾。

$$I_i \propto Z_i t_i \propto Z_i / v_i \quad (2.21)$$

気体分子運動論によれば、蒸気種 i の平均速度は絶対温度の平方根に比例する。したがって式 (2.4), (2.21) から次式が得られる。

$$I_i \propto Z_i / T^{1/2} \propto p_i / T \quad (2.22)$$

ゆえに

$$p_i = K I_i T \quad (2.23)$$

となる。ここで定数 K は温度には依存しないが、イオン化断面積、装置定数を含み、同一の蒸気種においても測定ごとに変化するため p_i の絶対値を求めることは困難である。しかしながら K は 1 回の測定中においては一定とみなすことができる。

本実験で取り扱うCOガスは非凝縮性分子であるため、その圧力は真空装置の排気特性にも依存し、オリフィスからの噴出速度とイオン強度とが必ずしも対応しない可能性がある。実験結果より式(2.23)が成立することがわかったが、このことについては、さらに2.4.4.5で詳述する。

2.4.2.2 四重極質量分析計の動作原理

図2.26は四重極質量分析計の原理を示す概略図で、イオン源、四重極電極および検出器の3つの部分から成っている。

クヌーゼンセルのオリフィスから噴出した分子あるいは原子はイオン源で電子衝撃によりイオン化され、さらに加速、収束されてイオン流として四重極電極内に入る。四重極電極は平行に配置された4本の円筒状電極のうち相對するものを接続し、そのおのおのに直流電圧と高周波電圧を重ねた $\pm(U + V \cos \omega t)$ なる電圧を印加する。この電圧印加により電極内に電場が形成される。四重極電極の中心軸(z軸とする)に沿ってイオン流が入射されると、z軸方向に進む間に四重極電場によってx軸方向およびy軸方向の力を受ける。電圧(U, V)、四重極電極間距離($2r_0$)、周波数(f)のある条件のもとで、ある特定の m/e (質量電荷比)を有するイオンのみがx, y軸方向にともに限定された振幅をもって振動し、四重極電極内を通過できる。その他の m/e を有するイオンは振幅が増大し、四重極電極に捕えられるか、四重極電極のすき間を通り抜けて、イオンの検出部に到達しない。

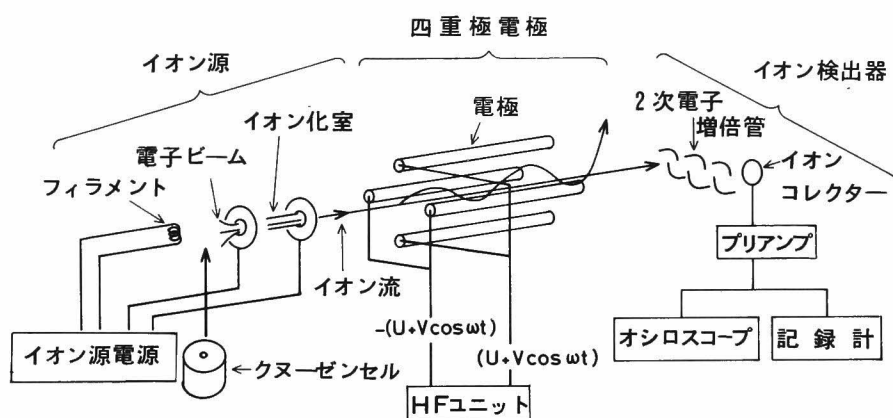


図 2.26 四重極質量分析計の概略図

四重極電極内を通過したイオンはイオン検出部に入り、2次電子増倍管（SEM）により増倍され、さらにプリアンプによって直流増幅されて、イオン電流に比例した信号がオシロスコープあるいはペン記録計で記録され、質量スペクトルが得られる。

2.4.2.3 クヌーゼンセルー質量分析法による等温状態図の測定原理

クヌーゼンセルー質量分析法による状態図の決定法は気相が関与する系に適用でき、その一般的な方法は次に示すとおりである。

一定温度においてクヌーゼンセル内の凝縮相と気相とを平衡状態に保ち、蒸気の一部をオリフィスから噴出させる。蒸気の噴出により凝縮相の組成は経時的に変化し、その組成変化をイオン強度の変化として測定する。凝縮相の組成の変化を、噴出蒸気量よりクヌーゼン式を用いて求めるか、あるいは測定後の試料を分析することによって求め、イオン強度と組成の関係から相境界の組成を決定することができる。

次に本実験で対象とするNb-C-O系について述べる。図2.27に固相温度域におけるNb-C-O系の相平衡関係を示し、COガスの噴出による組成変化の経路を模式的に描いた。いまNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域内の1点を出発試料とすると、COガスがオリフィスから噴出することによって、凝縮相の組成は低炭素、

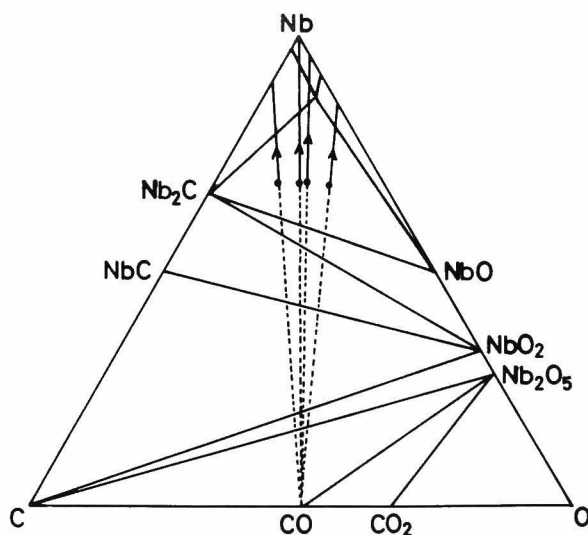


図 2.27 固相温度域におけるNb-C-O系の相平衡関係と模式的な組成変化の経路

低酸素濃度側へ移行し、相境界を越えてNb-NbOあるいはNb-Nb₂C 2相平衡領域に入る。実験経路によっては、さらに相境界を越えてNb-C-O 1相平衡領域に入る。

Nb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域においては、一定温度で相律から自由度は0となり、 p_{CO} は一定であるから式(2.23)より CO^+ のイオン強度は一定となる。Nb-NbOおよびNb-Nb₂C各2相平衡領域では、相律から自由度が1であるから、炭素および酸素濃度の減少とともに p_{CO} は小さくなり、 CO^+ のイオン強度は低下する。Nb-C-O 1相平衡領域においては、相律から自由度は2となるので p_{CO} は炭素と酸素濃度の関数となり、それぞれの濃度の減少にともなって CO^+ のイオン強度は低下する。したがって CO^+ のイオン強度の経時変化を測定すれば、3相平衡領域内では一定であり、凝縮相が3相から2相の相境界組成に達した時点で低下しはじめ、2相平衡領域から1相平衡領域の相境界に到達すると屈曲点を生じてイオン強度が低下する結果を得ることができる。

本実験では測定を継続して適当なイオン強度となった時点で試料を急冷してその組成を分析した。また各組成変化の経路についてこの操作を繰り返した。式(2.23)の定数Kは測定ごとに变化するが、各測定は一定の p_{CO} を示すNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域から出発するので、同一の測定において任意の固相組成に対するイオン強度とNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域におけるイオン強度との比をとると、式(2.23)は次式のようになり、定数Kを消去することができ、イオン強度比はCO圧の比となる。

$$I_{CO}/I_{CO}^0 = p_{CO}/p_{CO}^0 \quad (2.24)$$

ここで I_{CO} 、 p_{CO} は任意の固相組成に対する CO^+ のイオン強度と平衡圧を、 I_{CO}^0 、 p_{CO}^0 はNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域における CO^+ のイオン強度と平衡圧をそれぞれ表わしている。本実験ではこのイオン強度比と組成との関係から相境界の組成を求め、X線回折により平衡相の同定を行って状態図を作成した。

Nb-C-O固溶体領域の近傍では1627°Cにおいて凝縮相と平衡する蒸気種はCOガスのみであり、CO₂、O₂および低位酸化物(NbOおよびNbO₂)の存在は無視することができる(2.1節および3.1節参照)ので、凝縮相の組成変化はCO

ガスの噴出のみによって生じ、組成変化の経路は図 2.27 に示したように直線となる。

2.4.3 実験方法

2.4.3.1 試料の作製

本実験においては出発試料の組成を Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域内とした。そのため試料の作製にあたっては 2.2 節と同様に、まず Nb-NbO, Nb-Nb₂C 各 2 相混合試料を作製し、それらを混合することによって 3 相混合試料を得て、これを実験に供した。

表 2.9 Nb-NbO, Nb-Nb₂C 試料の作製条件と分析結果および X 線回折結果

試料名	作製条件			分析値		X 線回折
	目標組成	保持温度 (°C)	保持時間 (min)	C (at%)	O (at%)	
Nb-NbO (5)	10.0 at%O	1750	120	0.045	5.9	Nb + NbO
Nb-NbO (6)	10.0 at%O	1750	120	0.073	6.6	Nb + NbO
Nb-NbO (7)	15.0 at%O	1750	120	0.24	9.4	Nb + NbO
Nb-NbO (8)	35.0 at%O	1750	120	—	31.4	Nb + NbO
Nb-NbO (9)	35.0 at%O	1750	120	—	33.8	Nb + NbO
Nb-NbO (10)	39.4 at%O	1750	120	—	39.8	Nb + NbO
Nb-Nb ₂ C (4)	10.0 at%C	1920	120	9.0	0.12	Nb + Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (5)	10.0 at%C	1920	120	8.7	0.12	Nb + Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (6)	15.0 at%C	1920	120	13.5	0.058	Nb + Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (7)	25.0 at%C	1920	120	22.7	0.028	Nb + Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (8)	25.0 at%C	1920	120	23.0	—	Nb + Nb ₂ C
Nb-Nb ₂ C (9)	25.0 at%C	1920	120	22.9	—	Nb + Nb ₂ C

Nb-NbO 2 相混合試料の作製方法は 2.2.3.1 と同様である。また Nb-Nb₂C 2 相混合試料は金属ニオブ粉末と炭素粉末とを混合し、高温で焼結、反応させて作製した。使用した原料は純度 99.9% の金属ニオブ粉末（三津和化学薬品製、粒度 100 メッシュ以下）および安定同位体である質量数 13 の炭素粉末（Merck

Sharp & Dohme Canada社製, 同位体純度 93%) である。これらを所定の比に混合し, 0.8 t/cm^2 の圧力で円板状に圧縮成形し, 金属ニオブ製の皿にのせ, 図 2.12 に示した高温真空炉内に設置し, 1920°C で 2 時間保持して反応させた。

上記の操作で作製した試料は粉末 X 線回折により相を同定し, また酸素および炭素分析を行った。酸素および炭素濃度の高い試料については 2.3.2 で述べた酸化重量法を用い, 濃度の低い試料については酸化重量法と 2.3.4 で述べた電量滴定法を用いて分析を行った。これらの結果を表 2.9 に示した。

前述の手順で作製した Nb-NbO, Nb-Nb₂C 各試料を粉末にし, 所定の比に混合した。同一の実験経路に属する数回の測定に必要な試料は一度に混合した。この混合物を円板状に圧縮成形して約 1 mm 径の粒状に破碎し, イオン強度測定実験に供した。

2.4.3.2 実験装置および方法

図 2.28 に日電アネルバ製の四重極質量分析計を組み込んだ高温真空炉を示した。排気系にはソーブションポンプおよびイオンポンプを使用しており, 油蒸気による汚染がなく清浄な高真空を得ることができた。加熱は円筒状タンタル製発熱体の抵抗加熱によって行い, 温度制御は SCR 温度調節器 (栄光電機製) を使用し, $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の精度で一定温度に保持した。温度測定はクヌーゼンセル直下に設置した W/Re 5-26 熱電対によって行った。炉内の圧力はグリッド通電型 B-A 真空計により測定した。

クヌーゼンセルは図 2.29 に示したモリブデン製および図 2.13 に示したアルミナ製で, オリフィス直径は約 0.2 mm および約 0.5 mm である。

クヌーゼンセルに試料を入れ, タングステン線で炉内の均熱帯に吊し, 十分な排気を行ったのち 1627°C の所定温度まで一定の速度で昇温し保持した。CO⁺ のイオン強度を 2 次電子増倍管 (SEM) および 2 次電子増倍管の第 1 電極 (Faraday Cup) により測定し, その経時変化を追跡した。炉内圧の変化も同時に測定した。イオン強度が屈曲点を示してから低下し, 適当なイオン強度比となった時点で加熱電源を切って急冷した。 1627°C から数秒で約 1000°C まで温度が下がったので, 冷却時の組成変化は無視することができるものと考えられる。測定終了後の試料は 2.3.4 で述べた電量滴定法により酸素および炭素濃度を分析し, X 線回折により

相の同定を行った。

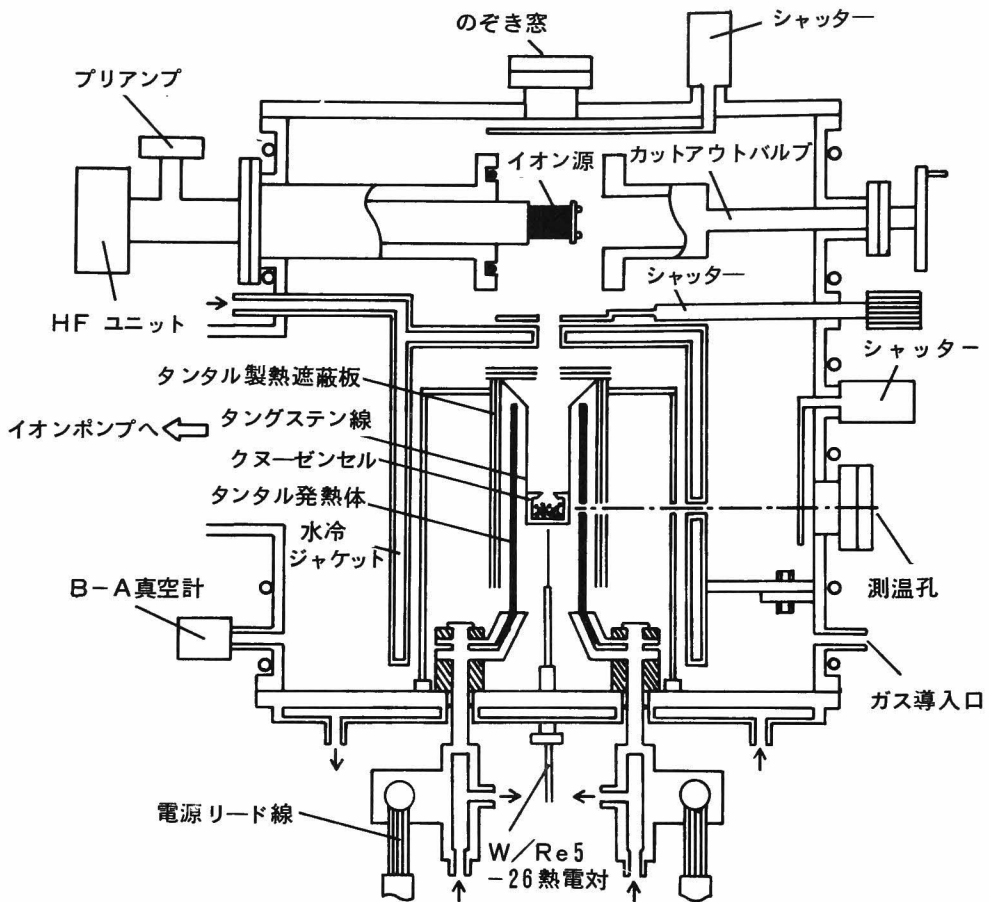


図 2.28 クヌーゼンセルおよび四重極質量分析計を組み込んだ高温真空炉

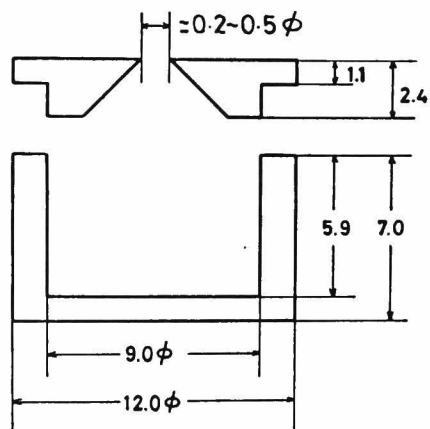


図 2.29 モリブデン製クヌーゼンセル

2.4.4 実験結果および考察

2.4.4.1 CO^+ のイオン強度測定における ^{13}C 安定同位体の効果

図2.30に試料の昇温時に得られた質量数28の N_2^+ イオンおよび測定対象である質量数29の CO^+ イオンの質量スペクトルを示した。この図から質量数28と29との分離は明瞭であり、 CO^+ のイオン強度測定に残留 N_2 ガスは影響を与えていないことがわかった。またこの図からわかるように質量数29のバックグラウンドは微小で無視することができ、測定されるイオン強度はクヌーゼンセル内から噴出する CO ガスのみに対応していると考えられる。このように ^{13}C 安定同位体の使用の効果は測定精度向上に顕著に現われている。

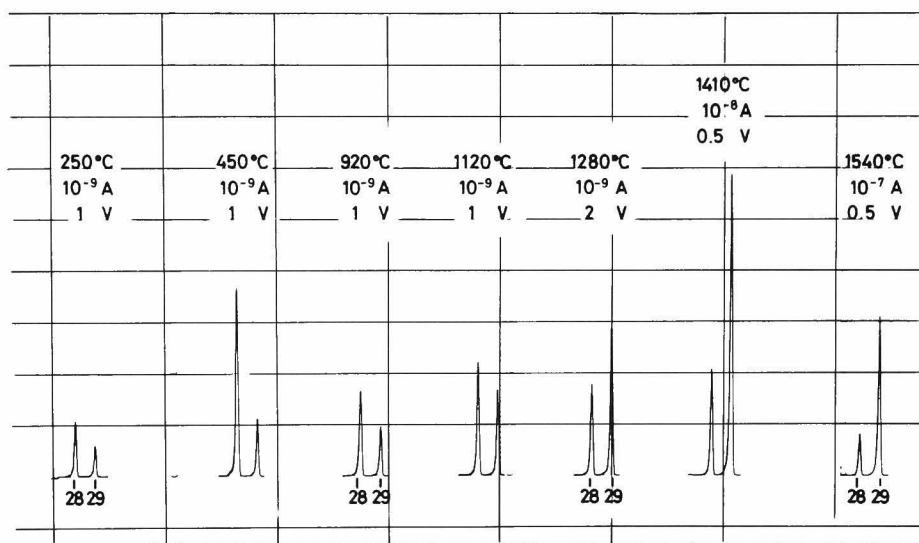


図2.30 質量数28, 29の質量スペクトル

2.4.4.2 CO^+ のイオン強度の測定結果および分析結果

図2.31は本実験で行った CO ガスの離脱による試料の組成変化の経路を $\text{Nb}-\text{C}-\text{O}$ 3元系上に示したものである。これらの経路は試料の配合組成によって求めたものである。

(1) 実験経路1における CO^+ のイオン強度の経時変化

実験経路1は $\text{Nb}-\text{C}$ 2元系の2 at% C の組成を目標とする経路であり、 $\text{Nb}-\text{C}$ 2元系における炭素の溶解度(0.44 at% $\text{C}^{(21)}$)を考慮すると、3相平衡領域か

らNb-Nb₂C 2相領域に向って相変化をされると考えられるものである。図2.32はこの経路における測定結果の一例である。

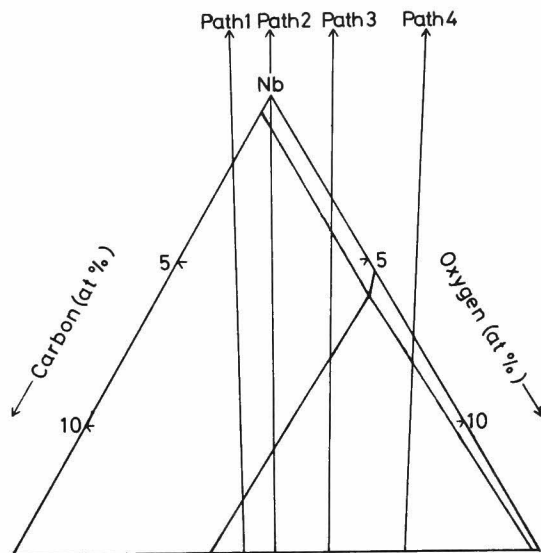


図 2.3 1 Nb-C-O系における実験経路

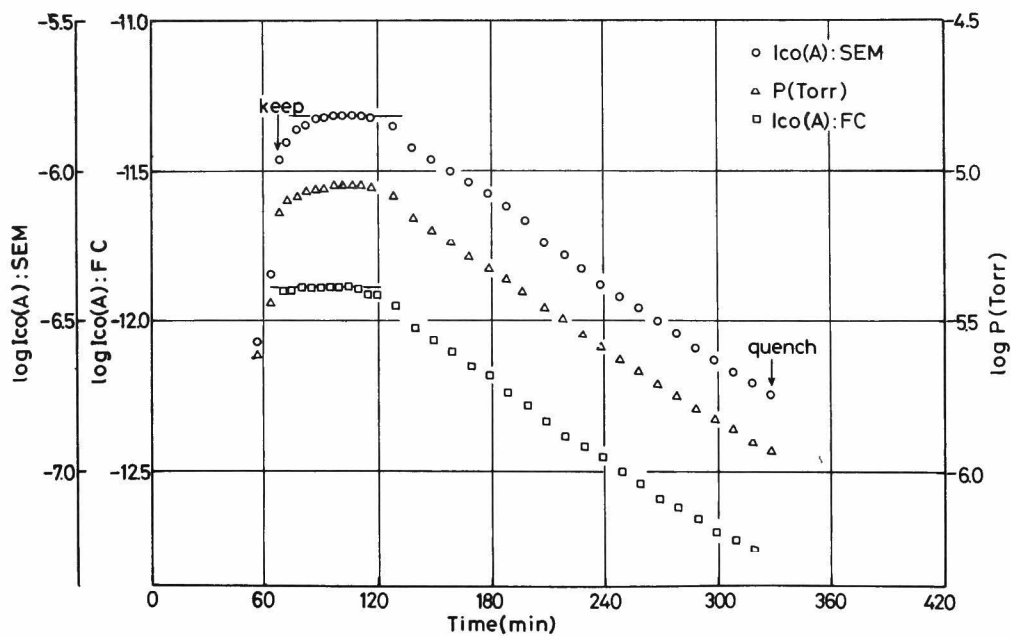


図 2.3 2 実験経路 1 における CO^+ のイオン強度
および炉内圧の経時変化の一例

縦軸にSEMおよびFaraday Cupによる CO^+ のイオン強度ならびに炉内圧の対数を取り、横軸に昇温開始時刻を0とした時間をとって示した。 CO^+ のイオン強度が等温保持開始と同時に一定にならない理由は、出発試料に含まれるNb-NbOおよびNb-Nb₂C各2相混合試料が平衡状態へ到達するのに若干の時間を必要とするためであると考えられる。COガスの噴出により炭素および酸素濃度が減少し、 CO^+ のイオン強度は3相平衡から2相平衡への相変化を示している。Faraday Cupによって測定されるイオン強度は、当然のことながらSEMによるイオン強度と同じ変化をしており、SEMの増倍率は本実験で使用した装置では約 10^5 であった。なお炉内圧は CO^+ のイオン強度と必ずしも同じ変化をしていないが、これは炉内にはCOガス以外に N_2 、Ar、 H_2O 等のガスが存在しているためと考えられる。

(2) 実験経路2における CO^+ のイオン強度の経時変化

図2.3.3に実験経路2における測定結果の一例を示した。この経路はC/Oモル比が1であり、3相平衡から2相平衡へと相変化が生じた後、さらに2相平衡から1相平衡へと相変化が生じて屈曲点を示している。その屈曲点の CO^+ のイオン強度比を図中に示した。

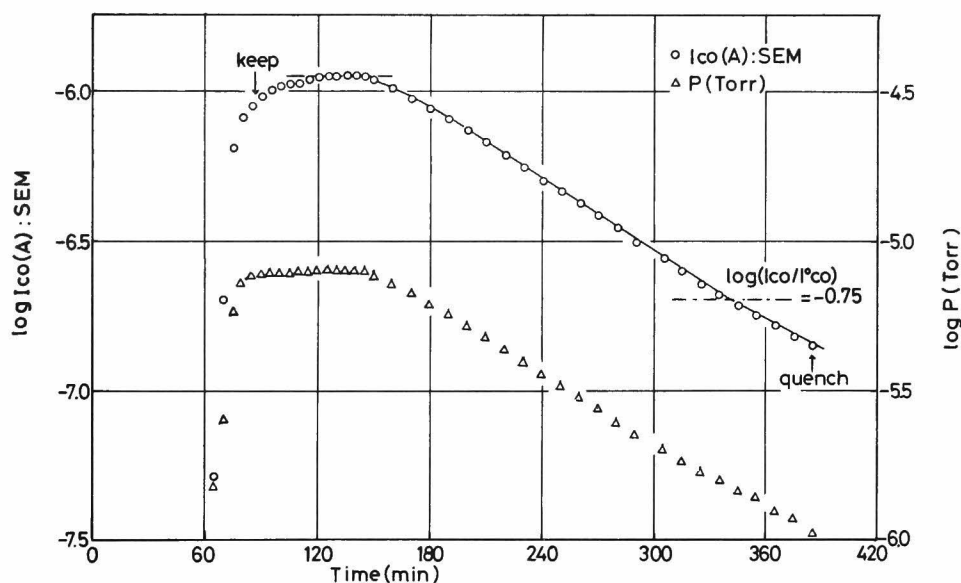


図 2.3.3 実験経路2における CO^+ のイオン強度および炉内圧の経時変化の一例

(3) 実験経路3における CO^+ のイオン強度の経時変化

この経路はNb-O 2 元系の3 at%Oの組成を目標としており、Nb-O 2 元系における酸素の溶解度（5.4 at%O⁽¹²⁾）を考慮すればNb-C-O 1 相領域に到達すると予想されるものである。図2.3 4にはこの経路における測定結果の一例を示した。実験経路2と同様に、3相平衡から2相平衡へ、さらに2相平衡から1相平衡へと相が変化していることがわかる。2相平衡から1相平衡への相変化に対応する屈曲点における CO^+ のイオン強度比を図中に示した。

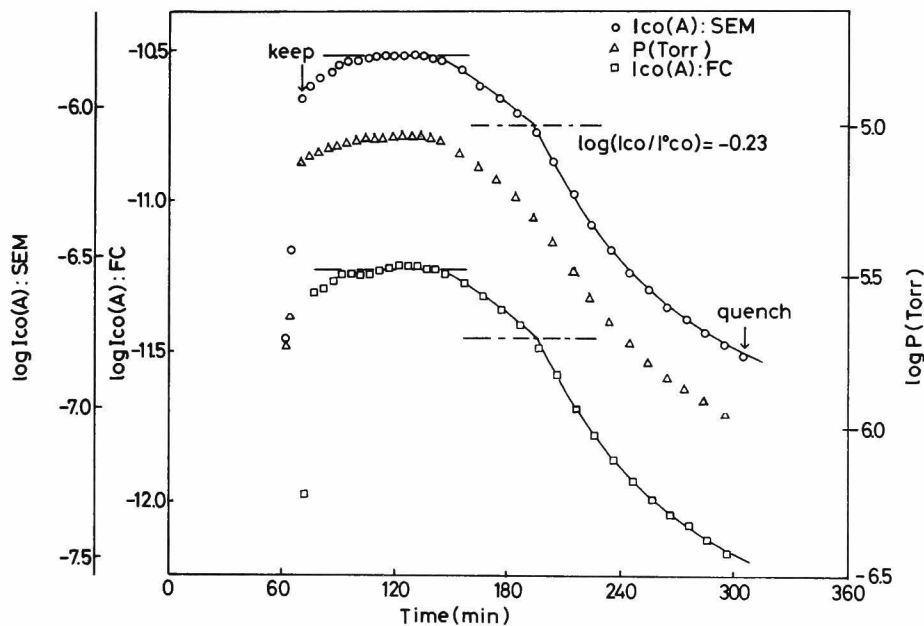


図 2.3 4 実験経路3における CO^+ のイオン強度
および炉内圧の経時変化の一例

(4) 実験経路4における CO^+ のイオン強度の経時変化

この経路の到達点はNb-O 2 元系の7 at%Oの組成であり、最終的にはNb-NbO 2 相平衡領域に相当すると予想される。図2.3 5にこの経路における測定結果の一例を示した。この経路では3相平衡から2相平衡への相変化のみが生じていることがわかる。

これらの各経路およびこれら以外の経路における測定結果を実験条件とともに表2.1 0にまとめて示した。

表 2.10 CO^+ のイオン強度の測定条件と分析結果および X 線回折の結果

実験 番号	経路 番号	クヌーゼン セル	オリフィス直径 (mm)	$\log(I_{\text{CO}}/I_{\text{CO}}^0)$	分 析 結 果		X 線 回 折
					C (at%)	O (at%)	
15	1	Mo	0.2 1	-0.0 5 9	7.20	5.64	Nb+ Nb ₂ C
14	1	Mo	0.5 1	-0.1 9 8	5.33	3.58	Nb+ Nb ₂ C
16	1	Mo	0.5 1	-0.4 0 9	4.07	1.89	Nb+ Nb ₂ C
12	1	Mo	0.5 1	-0.9 9 5	2.33	0.195	Nb
10	2	Mo	0.5 2	0	10.45	9.22	Nb+ Nb ₂ C+ NbO
8	2	Mo	0.5 2	-0.1 3 8	4.92	4.70	Nb+ Nb ₂ C
9	2	Mo	0.5 1	-0.2 9 3	2.86	2.73	Nb+ Nb ₂ C
7	2	Mo	0.5 1	-0.7 5 5	0.588	0.672	Nb
6	2	Mo	0.5 2	-0.9 0 4	0.356	0.526	Nb
25	3	Mo	0.5 2	-0.0 6 7	2.93	5.61	Nb+ Nb ₂ C
23	3	Mo	0.5 2	-0.1 9 7	1.09	4.32	Nb
24	3	Mo	0.5 2	-0.3 0 2	0.675	3.79	Nb
22	3	Mo	0.5 2	-0.5 9 8	0.0595	3.61	Nb
21	3	Mo	0.5 2	-0.7 9 7	0.0297	3.59	Nb
13	3	Mo	0.5 2	-1.0 0 0	0.0344	3.22	Nb
26	4	Mo	0.5 2	-0.0 4 9	1.17	8.70	Nb+ NbO
17	4	Mo	0.5 2	-0.1 1 6	0.539	7.89	Nb+ NbO
18	4	Mo	0.5 2	-0.3 2 0	0.120	7.45	Nb
19	4	Mo	0.5 2	-0.5 9 9	0.0322	7.36	Nb
20	4	Mo	0.5 2	-0.8 0 2	0.0282	7.25	Nb+ NbO
11	4	Mo	0.5 2	-1.0 2 7	0.110	7.25	Nb+ NbO
30	-	Mo	0.2 2	-0.2 0 0	6.41	3.74	Nb+ Nb ₂ C
3	-	Al ₂ O ₃	0.4 9	-0.2 3 0	4.59	3.55	Nb+ Nb ₂ C
27	-	Mo	0.5 2	-0.4 0 0	0.519	2.68	Nb
2	-	Mo	0.5 2	-0.4 2 0	3.08	2.24	Nb
29	-	Mo	0.2 1	-0.4 8 0	4.21	2.03	Nb+ Nb ₂ C
5	-	Mo	0.2 1	-0.7 4 8	1.30	0.793	-
4	-	Al ₂ O ₃	0.5 0	-0.8 1 1	0.132	0.778	Nb

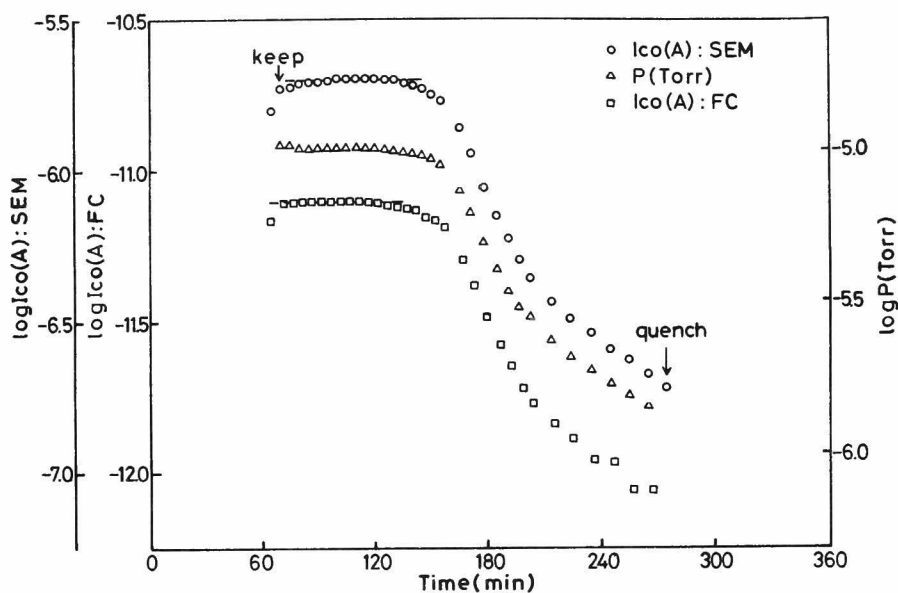


図 2.3.5 実験経路 4 における CO^+ のイオン強度および炉内圧の経時変化の一例

2.4.4.3 CO^+ のイオン強度比による相境界組成の決定

図 2.3.6 ないし図 2.3.9 に実験経路 1 から 4 における CO^+ のイオン強度比の対数と試料中の酸素あるいは炭素濃度の対数との関係をそれぞれ示した。これらの各実

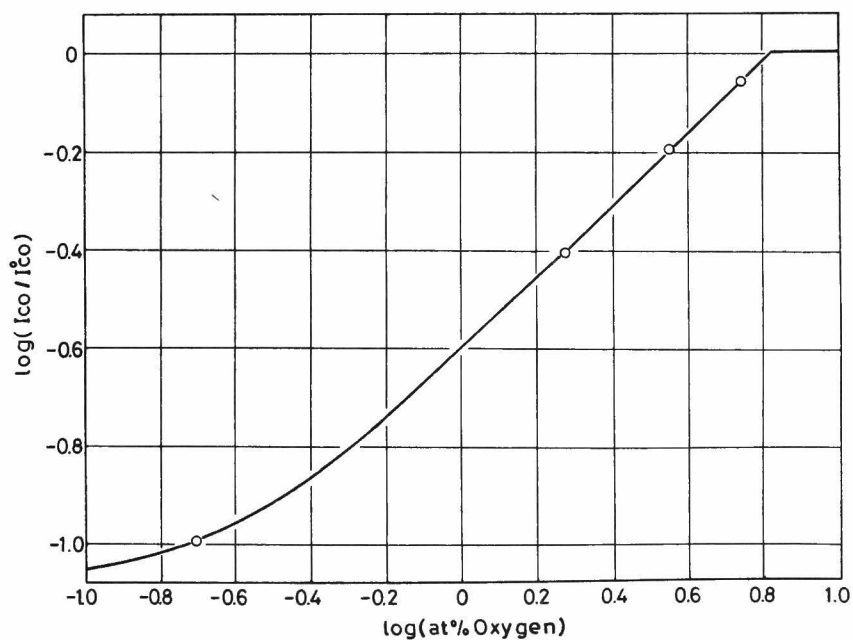


図 2.3.6 実験経路 1 における CO^+ のイオン強度比の対数と酸素濃度の対数との関係

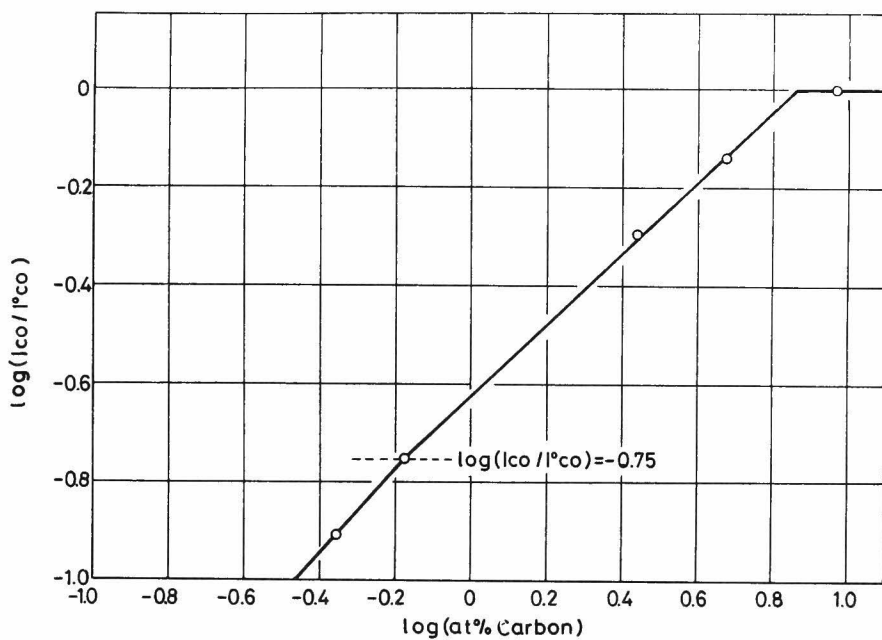


図 2.37 実験経路 2 における CO^+ のイオン強度比の対数と炭素濃度の対数との関係

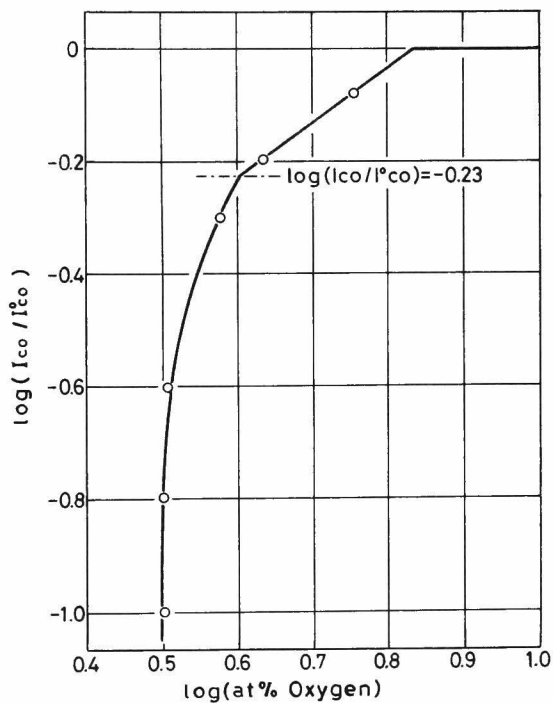


図 2.38 実験経路 3 における CO^+ のイオン強度比の対数と酸素濃度の対数との関係

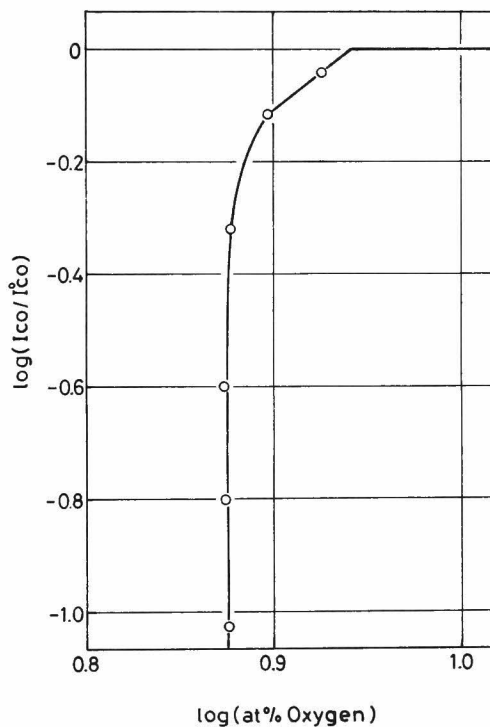


図 2.39 実験経路 4 における CO^+ のイオン強度比の対数と酸素濃度の対数との関係

験経路上においては、試料の炭素濃度と酸素濃度の間には一定の関係があるので、これらの図に示したように、その濃度表示はこれらのうちどちらか一方を使用した。3 相平衡領域と 2 相平衡領域の相境界組成は CO^+ のイオン強度比の対数が 0 から低下し始める点であり、2 相平衡領域と 1 相平衡領域の相境界は屈曲点の組成として求めることができる。このようにして求めた各実験経路における相境界組成と 2 相平衡領域の共存相をまとめて表 2.11 に示した。

表 2.11 実験経路 1～4 における相境界組成と
2 相平衡領域の共存相

実験経路	3 相平衡領域 — 2 相平衡領域の相境界組成		2 相平衡領域 の共存相	2 相平衡領域 — 1 相平衡領域の相境界組成	
	炭素 (at %)	酸素 (at %)		炭素 (at %)	酸素 (at %)
1	8.41	6.68	Nb–Nb ₂ C	—	—
2	7.08	7.08	Nb–Nb ₂ C	0.660	0.660
3	4.47	7.34	Nb–Nb ₂ C	0.886	3.98
4	1.55	8.75	Nb–NbO	—	—

2.4.4.4 Nb–C–O 固溶体領域近傍の平衡状態図

以上の結果を用いて作成した 1627°C における Nb–C–O 固溶体領域近傍の平衡状態図を図 2.40 に示した。3 相平衡領域の相境界線は、NbO および Nb₂C 相の非化学量論的組成の巾が狭く、かつそれらの相互溶解度は僅かであると考えられるので、50 at%O および 33.3 at%C の点と、実験によって得た相境界組成とを結んで求めた。この 2 本の直線の交点として 3 相平衡領域の Nb–C–O 固溶体の組成を決定した。その組成は 1.56 at% C, 8.57 at% O である。

Nb–C–O 1 相平衡領域と Nb–Nb₂C 2 相平衡領域との相境界線は、測定によって得た相境界組成と Nb–C 2 元系の炭素溶解度の文献値⁽²¹⁾とを結んだが、直線で近似することが可能であった。

Nb–C–O 1 相平衡領域と Nb–NbO 2 相平衡領域との相境界線については、以下に述べる理由により、Nb–O 2 元系上の酸素溶解度の文献値⁽¹²⁾と 3 相平衡点を直線で結んで近似的に求めた。すなわち等温状態図において 1 相平衡領域と 2 相平

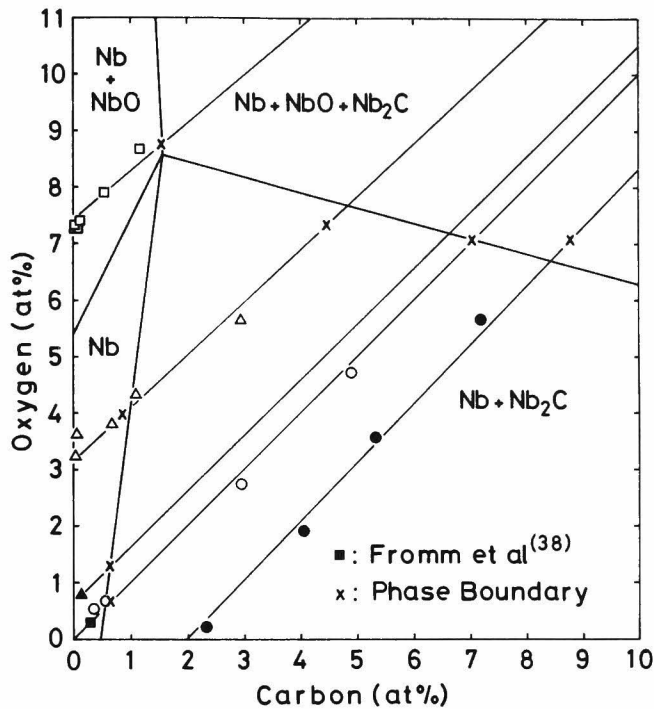


図 2.40 1627℃におけるNb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図

平衡領域との相境界線の延長は、熱力学的理由により、ともに3相平衡領域内に入るか、あるいはともに2相平衡領域内に入るかのいずれかである。先に述べた結果では1相平衡領域とNb-Nb₂C 2相平衡領域との相境界線の延長は3相平衡領域内に入っている。それゆえ上述のように直線で結ぶと、この条件を満足し、また相境界線は短いので大きな誤差にはならないと考えた。

またこの図には比較のためFrommら⁽³⁸⁾の結果も記入した。彼らはNb-C-O 1相平衡領域と2相平衡領域との相境界の組成を、C/Oモル比が1の条件下で測定しており、その炭素と酸素の濃度はいずれも0.28at%である。本実験の結果では同じC/Oモル比が1の条件下でそれらの濃度はいずれも0.51at%であり、両者の結果には差が見られる。

図 2.3 6 ないし図 2.3 9 に示したCO⁺のイオン強度比と組成との関係および2.2節で求めたNb-Nb₂C-NbO 3相領域の平衡CO圧を用いて、図 2.4 0 の平衡状態図に等CO圧線を書き加えた図を図 2.4 1 に示した。

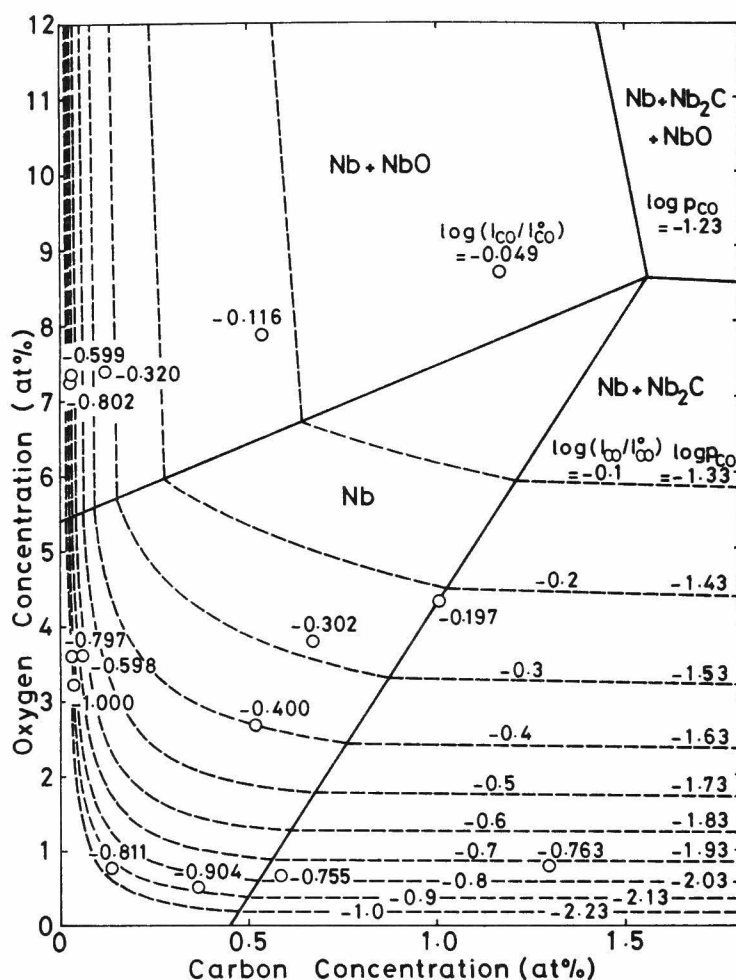


図 2.4 1 等CO 圧線を書き入れた 1627℃におけるNb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図

Nb-NbO, Nb-Nb₂C 各 2 相平衡領域は一定温度で熱力学的自由度は 1 であるから tie-line で結ばれている。tie-line 上の平衡 CO 圧は一定、すなわち CO⁺ のイオン強度比は一定であるから、2 相平衡領域内の測定点を用いて、1 相平衡領域と 2 相平衡領域の相境界線上における CO⁺ のイオン強度比と組成の関係を求めることができる。その結果を図 2.4 2 および図 2.4 3 に示した。またこれらの相境界線上における平衡 CO 圧、組成および炭素と酸素の濃度積を表 2.1 2 に示した。これらの結果を使用して図 2.4 1 の tie-line の平衡 CO 圧の値をそれぞれ記入した。

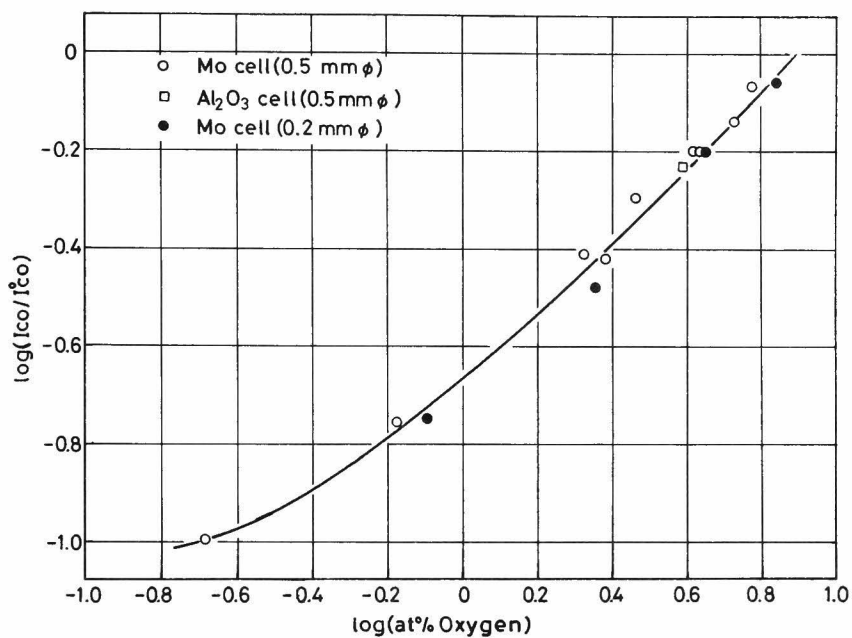


図 2.42 Nb-C-O 1 相平衡領域とNb-Nb₂C 2 相平衡領域との相境界線上における CO⁺のイオン強度比の対数と酸素濃度の対数との関係

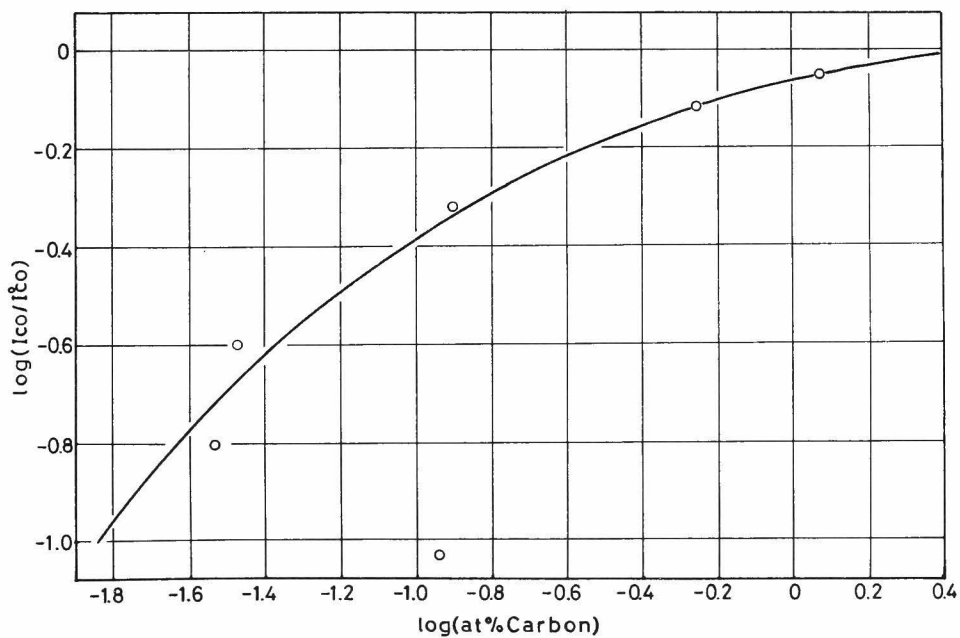


図 2.43 Nb-C-O 1 相平衡領域とNb-NbO 2 相平衡領域との相境界線上における CO⁺のイオン強度比の対数と炭素濃度の対数との関係

Nb-C-O 固溶体 1 相領域は一定温度で熱力学的自由度は 2 となり，等 CO 圧線は曲線となる。1 相領域内の測定点と相境界線上の点を結んで等 CO 圧線を描いた。ここで表 2.1 2 からわかるように，低濃度領域では両方の相境界線上の炭素と酸素の濃度積の比は 1 に近い値をとるため，等 CO 圧線は双曲線に近似することができる。また濃度が高くなれば炭素と酸素の濃度積の比が 1 よりかなり大きくなるため，双曲線から次第に離れてくる。さらに高濃度で 3 相平衡点に近い領域では，相境界線が接近して炭素と酸素の濃度積の比は 1 に近い値となるが，等 CO 圧線の形状は直線に近くなってくる。2.3 節で求めた Nb-C-O 固溶体中の希薄濃度領域における $p-T-x$ 関係を表わす式 (2.1 9) によると，一定温度で等 CO 圧線は双曲線となり，本節の結果と矛盾していないことがわかった。

表 2.1 2 Nb-C-O 固溶体の相境界線上における CO 圧，組成および炭素と酸素の濃度積

$\log(I_{CO}/T_{CO})$	$\log p_{CO}$ (Torr)	Nb1相とNb-NbO2相 の相境界線上の濃度		炭素と酸素 の濃度積 A	Nb1相とNb-Nb ₂ C2相 の相境界線上の濃度		炭素と酸素 の濃度積 B	B/A
		炭 素 (at %)	酸 素 (at %)		炭 素 (at %)	酸 素 (at %)		
0	-1.23	1.56	8.57	13.4	1.56	8.57	13.4	1
-0.1	-1.33	0.646	6.71	4.33	1.22	5.90	7.20	1.66
-0.2	-1.43	0.275	5.96	1.64	1.03	4.47	4.60	2.80
-0.3	-1.53	0.150	5.70	0.855	0.876	3.29	2.88	2.37
-0.4	-1.63	0.0906	5.58	0.506	0.763	2.42	1.85	3.66
-0.5	-1.73	0.0597	5.52	0.330	0.679	1.77	1.20	3.64
-0.6	-1.83	0.0423	5.49	0.232	0.615	1.27	0.781	3.37
-0.7	-1.93	0.0309	5.46	0.169	0.564	0.883	0.493	2.95
-0.8	-2.03	0.0227	5.45	0.124	0.528	0.603	0.318	2.56
-0.9	-2.13	0.0179	5.44	0.0974	0.500	0.389	0.195	2.00
-1.0	-2.23	0.0141	5.43	0.0766	0.476	0.203	0.0966	1.26

2.4.4.5 クヌーゼンセル内の平衡およびCO⁺のイオン強度に関する考察

本実験ではオリフィス直径が約 0.2 mm と約 0.5 mm の 2 種類のクヌーゼンセルを使用した，いずれの測定においても 3 相平衡領域に対応する一定の CO⁺ のイオ

ン強度を得ることができた。さらに図 2.4 2 に示したように、オリフィス直径による実験結果の差は見られなかった。

上記の事実からクヌーゼンセル内において凝縮相と気相の平衡状態は保たれてい
たと考えられる。また実験前後のクヌーゼンセルの重量変化は無視できる程度であ
り、その色の変化もほとんどなく、また試料はクヌーゼンセルに付着しておらず、
さらにクヌーゼンセルの材質の違いによる実験結果の差も認められなかった。した
がってクヌーゼンセルは凝縮相あるいは気相と反応しなかったと考えられる。

次にCOガスは非凝縮性分子であるため、後に説明するようなシャッター効果が
ないことおよび炉内圧の変化がイオン強度に影響を与える可能性があることの2つ
の問題点があり、これらを解決しなければ式(2.23)の成立を示すことはできな
い。

まず第一の問題点について以下のような考察を行った。クヌーゼンセルー質量分
析法では、クヌーゼンセルとイオン化室の中間に、図 2.2 8 の装置図に示したよう
に、外部から開閉のできる板状のシャッターが取り付けられている。凝縮性分子の
場合は、このシャッターの開閉によってバックグラウンドイオンと分離することが
できる。これをシャッター効果と呼んでいる。ところがCOガスは非凝縮性分子の
ため、シャッターを閉じて反射と散乱によって分子流がイオン化室にまわり込み、
ほとんど分子流を遮断することができなかった。この点については、COガス以外
の質量数29の分子種は極微量で無視することができ、シャッター効果がなくても
式(2.23)の成立には関係しないと考えられる。

もう一つの問題点は、炉内圧とイオン強度との関係についてである。セル内の凝
縮相の相変化によってオリフィスからのCOガスの噴出量は変化し、それにとまな
って炉内圧が変化する。その炉内圧の変化によってCO⁺のイオン強度の平衡圧依存
性が変化するか否か、すなわち一回の測定中に式(2.23)の定数Kが炉内圧によ
って変化するか否かである。この点については、オリフィス直径を変えて行った実
験の結果によって考察することができる。オリフィス直径を変えるとCOガスの噴
出量が異なるため、凝縮相の組成が同一であっても炉内圧およびCO⁺のイオン強度
の絶対値は異なってくる。しかしながら図 2.4 2 からわかるように、オリフィス直
径による実験結果の差は認められなかった。したがって炉内圧も式(2.23)の成

立に無関係であることがわかった。

これらの二つの問題点の考察から非凝縮性分子であるCOガスについても式(2.23)が成立していることがわかった。

以上の結果および考察を総合すると、気相が関与する一般の系に対して本実験の方法によって平衡状態図を作成することが可能であると考えられる。

2.4.5 要 約

クヌーゼンセルー質量分析法により、 1627°C の一定温度におけるNb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図を求めることを試み、次の結果を得た。

(1) ^{13}C 安定同位体を使用してCOガスの質量数を29とすることによって質量数28の残留 N_2 ガスとの分離は明瞭となり、精度の良い測定を行うことができた。

(2) CO^+ のイオン強度比と組成の測定値との関係から相境界の組成を求め、またX線回折により平衡相の同定を行って、現在まで不明であったNb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図を作成した。この平衡状態図のNb-Nb₂C-NbO 3相平衡領域の相境界線は、NbOおよびNb₂C相の組成、すなわち50 at %Oおよび33.3 at %Cの点と、測定によって得た相境界の組成とを結んで求めた。この2本の直線の交点として3相平衡領域のNb-C-O固溶体の組成を決定した。その組成は1.56 at %C, 8.57 at %Oである。またNb-Nb₂CおよびNb-NbO 2相平衡領域とNb-C-O 1相平衡領域との各相境界線は、各2元系の炭素および酸素溶解度の文献値を用い、これらと測定によって得た相境界の組成とを結んで求めた。これらの相境界線はともに直線で近似することができた。

(3) 本実験の結果をNb-C-O系に関する現在までの唯一の測定値であるFrommらの結果と比較した。彼らはNb-C-O 1相平衡領域と2相平衡領域との相境界の組成を、C/Oモル比が1の条件下で測定しており、その炭素と酸素の濃度はいずれも0.28 at %であった。本実験によって得られたそれらの濃度はいずれも0.51 at %であり、両者の結果には差が見られる。

(4) このNb-C-O固溶体領域近傍の平衡状態図に、 CO^+ のイオン強度と組成との関係および2.2節で求めたNb-Nb₂C-NbO 3相領域の平衡CO圧を用いて等CO圧線を書き入れた。この等CO圧線はNb-C-O固溶体1相領域内で炭素および酸素濃度が低くなると双曲線に近似することができる。2.3節で求めたNb-C-

O 固溶体中の希薄濃度領域における $p - T - x$ 関係によると一定温度で等 C O 圧線は双曲線となり、本節の結果と矛盾していない。

(5) 非凝縮性分子である C O ガスについても本測定的前提条件である $p_i = K I_i T$ の関係が成立していることがわかった。

参 考 文 献

- (1) E. Fromm: J. Less-Common Metals, 14 (1968), 113.
- (2) J.P. Coughlin: U.S. Bur. Mines. Bull. No.542 (1954).
- (3) W.L. Worrell and J. Chipman: J. Phys. Chem., 68 (1964), 860.
- (4) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1979), 378, 381.
- (5) T. Lyman: Metals Handbook, 8th Edition, ASM, Ohio, (1961), 1197.
- (6) E.K. Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, New York, (1967), 62, 228.
- (7) C.J. Smithells: Metals Reference Book, 5th Edition, Butterworths, London, (1976), 940.
- (8) R.P. Elliott: Trans. ASM, 52 (1960), 990.
- (9) 寺尾宣三: 日本金属学会報, 8 (1969), 509.
- (10) E. Fromm: Thermodynamics, IAEA, Vienna, (1966), 455.
- (11) E. Fromm: Z. Metallk., 57 (1966), 540.
- (12) A. Taylor and N.J. Doyle: J. Less-Common Metals, 13 (1967), 313.
- (13) R.T. Bryant: J. Less-Common Metals, 4 (1962), 62.
- (14) J. Jupille, J.-M. Michel and J. Wach: J. Chim. Phys., 71 (1974), 262.
- (15) E. Gebhardt and R. Rothenbacher: Z. Metallk., 54 (1963), 443, 623.

- (16) J. Jehn and E. Fromm: Metall, 26 (1972), 1007.
- (17) A.U. Seybolt: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), 774.
- (18) G. Brauer and R. Lesser: Z. Metallk., 50 (1959), 8.
- (19) R.P. Elliott: Trans. ASM, 53 (1961), 13.
- (20) G. Hörz, K. Lindenmaier and R. Klaiss: J. Less-Common Metals, 35 (1974), 97.
- (21) E. Gebhardt, E. Fromm and U. Roy: Z. Metallk., 57 (1966), 682.
- (22) H. Kimura and Y. Sasaki: Trans. JIM, 2 (1961), 98.
- (23) W.L. Worrell and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), 1682.
- (24) K.D. Carlson: The Characterization of High Temperature Vapors, J.L. Margrave ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1967), 115.
- (25) E.D. Carter: Physicochemical Measurements in Metals Research, Vol.4, R.A. Rapp ed. Interscience Publishers, New York, (1970), 21.
- (26) 加藤栄一: 日本金属学会報, 14 (1975), 739.
- (27) M. Knudsen: Ann. Physik, 29 (1909), 179.
- (28) K.C. Wang and P.G. Wahlbeck: J. Chem. Phys., 47 (1967), 4799.
- (29) K.C. Wang and P.G. Wahlbeck: J. Chem. Phys., 49 (1968), 1617.
- (30) P.G. Wahlbeck and T.E. Phipps: J. Chem. Phys., 49 (1968), 1603.
- (31) J.Q. Adams, T.E. Phipps and P.G. Wahlbeck: J. Chem. Phys., 49 (1968), 1609.
- (32) K.D. Carlson, P.W. Gilles and R.J. Thron: J. Chem. Phys., 38 (1963), 2725.
- (33) 熊谷寛夫他: 真空の物理と応用, 裳華房, (1971), 48.
- (34) M.G. Inghram and J. Drowart: Proc. Int. Symp. High Temperature Technology, McGraw-Hill, New York, (1960), 219.
- (35) A. Büchler and J.B. Berkowitz-Mattuck: Physicochemical Measurements in Metals Research, Vol.4, R.A. Rapp ed. Inter-

- science Publishers, New York, (1970), 161.
- (36) I. Barin and O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, (1973), 552, 562, 567.
- (37) W.L. Worrell: In Symposium on Thermodynamics, Wien 1965, Vol.1, IAEA, Wien, (1966), S131.
- (38) E. Fromm and G. Spaeth: Z. Metallk., 59 (1968), 65.
- (39) チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法, 丸善, (1974) 37, 52.
- (40) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), 925.

第3章 ニオブ中の酸素の除去

金属ニオブ中に含まれる炭素および酸素はその加工性を阻害し、耐蝕性を低下させるのでニオブを減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解の組み合わせによる方法で製造する場合には、それらの濃度を調整することが重要な課題となる。これらの不純物の除去に関する本法の特徴は、高温に保持された固体金属表面および電子ビーム溶解された溶湯表面からCO分子ならびに揮発性低位酸化物の形で炭素および酸素を真空中へ離脱除去することにある。

本章では金属ニオブ中の酸素除去について基礎的な検討を行うこととする。すなわち3.1節ではニオブの揮発性低位酸化物の蒸気圧をクヌーゼン法により測定し、3.2節ではその蒸気種を質量分析法によって同定した結果について述べる。

3.1 揮発性低位酸化物の蒸気圧測定

3.1.1 緒言

高融点金属中に含まれる酸素の除去に関してBrewerら⁽¹⁾は平衡論的検討を行い、またSmithら⁽²⁾は低位酸化物の揮発による脱酸の可能性を指摘している。

これらの報告によると、周期律表V族およびVI族のV, Nb, Ta, Mo, Wはその酸化物の蒸気圧が金属のそれよりも高いため、真空中で高温に保持することにより低位酸化物の揮発によって酸素を効果的に除去することができる。特にMoおよびWでは酸素は酸素原子としても離脱するのでその精製効果は一層大きい。一方Ti, Crなどではその酸化物と金属の蒸気圧は同じ程度であるので、低位酸化物の揮発による脱酸は期待できないとされている。Nb-O系に関してはFromm⁽³⁾がラングミュア法を用いてNb-O固溶体と平衡する低位酸化物の蒸気圧を酸素濃度と温度との関数として求めている。

本節においては、Nb-NbO₂相領域の凝縮相と平衡する揮発性低位酸化物NbO_xの蒸気圧を、クヌーゼン法を用いて1700°～1900°Cの温度範囲で測定し、その結果にもとづいて揮発脱酸を平衡論的に考察した。

3.1.2 実験方法

クヌーゼン法を用いて実験前後の試料の重量変化から NbO_x の蒸気圧を求めた。実験に供した Nb-NbO 2相平衡試料は、 Nb_2O_5 の減圧炭素熱還元法により作製した。クヌーゼンセルはSSA-Sアルミナ製を使用した。が、 NbO_x の平均自由行程を考慮してオリフィス直径は0.7～1.1 mmとした。なお試料の作製および蒸気圧測定の詳細な手順は2.2節とほぼ同様である。

3.1.3 実験結果および考察

NbO_x の蒸気圧の測定条件と結果の一覧を表3.1に示した。本実験の測定温度範囲では金属ニオブの蒸気圧は無視できるほど小さく⁽⁴⁾、昇温および降温時の試料の重量変化も無視することができたので、実験前後の重量変化から直接に測定対象である低位酸化物 NbO_x の蒸気圧を求めることができた。なお3.2節で述べるが、この NbO_x は NbO と NbO_2 との混合ガスを表わしている。また Fromm⁽³⁾ および Gebhardtら⁽⁵⁾によると NbO_2 (分子量125) と NbO (分子量109) との蒸気圧の比は1700℃および1900℃でそれぞれ7.95および6.17であるので、本実験では NbO_x の平均分子量を123として式(2.7)を用いてこの蒸気圧を求めた。

表 3.1 クヌーゼン法による NbO_x の蒸気圧の測定条件と実験結果

実験番号	測 定 条 件			重量変化 (mg)	蒸気圧, p_{NbO_x} (Torr)
	温 度 (℃)	保持時間 (min)	オリフィスの断面積 (cm^2)		
1	1700	180	4.51×10^{-3}	0.4	6.00×10^{-4}
2	1750	180	7.08×10^{-3}	0.9	8.70×10^{-4}
3	1750	180	4.51×10^{-3}	1.2	1.82×10^{-3}
4	1800	180	4.51×10^{-3}	0.6	9.22×10^{-4}
5	1800	180	4.51×10^{-3}	2.0	3.07×10^{-3}
6	1825	180	9.70×10^{-3}	1.6	1.15×10^{-3}
7	1825	180	7.76×10^{-3}	2.2	1.98×10^{-3}
8	1850	180	7.76×10^{-3}	2.4	2.17×10^{-3}
9	1850	180	4.51×10^{-3}	4.8	7.46×10^{-3}
10	1900	180	9.70×10^{-3}	14.1	1.03×10^{-2}
11	1900	180	7.76×10^{-3}	13.9	1.27×10^{-2}

図 3.1 に NbO_x の蒸気圧の対数と絶対温度の逆数との関係を示した。また $1700^\circ \sim 1900^\circ \text{C}$ の温度範囲で、最小自乗法により次式で示される直線関係を得た。

$$\log p_{\text{NbO}_x} = 9.72 - 2.58 \times 10^4 / T \quad (3.1)$$

ここで p_{NbO_x} は NbO_x の蒸気圧 (Torr) であり、 T は温度 (K) である。測定点のバラツキは多少大きい、これは表 3.1 からわかるように試料の重量変化が小さいためである。この図には比較のために、Fromm⁽³⁾ の測定した Nb-O 固溶体領域の低位酸化物の蒸気圧と Gebhardt ら⁽⁵⁾ の測定した酸素の溶解度とから計算される Nb-NbO 2 相平衡の NbO_x の蒸気圧を示した。この計算値は本実験の結果と良く一致していると考えられる。

2.2.4.1 で述べたように Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域の酸素の活量は Nb-NbO 2 相平衡領域のそれに近似的に等しいと考えられるので、 NbO_x の蒸気圧もこれらの 2 つの領域ではほぼ等しい値となる。そこで図 3.1 には 2.2 節で求めた Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域の CO 圧も示した。 NbO_x の蒸気圧はこの CO 圧に比較してかなり低い値を示しており、Nb-C-O 固溶体が生成する還元の段階では

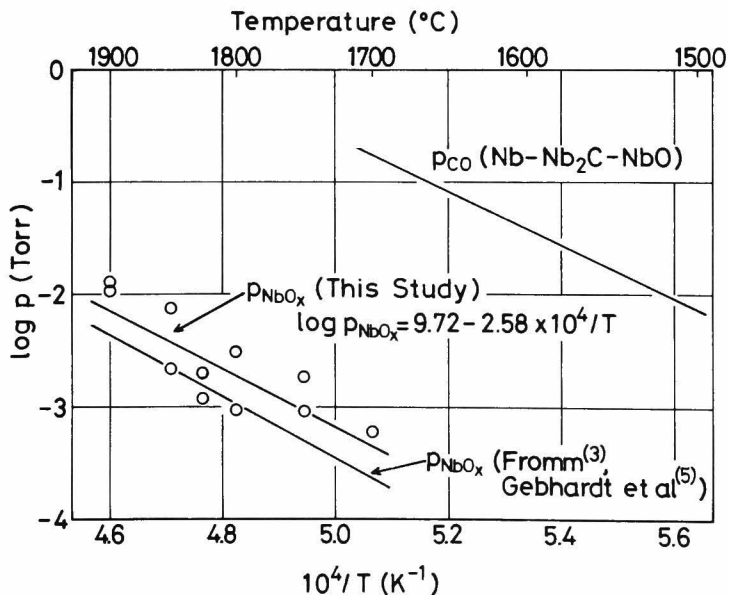


図 3.1 Nb-NbO 2 相平衡領域の NbO_x の蒸気圧および Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡領域の CO 圧の対数と温度の逆数との関係

脱COガスによる炭素および酸素の除去が圧倒的に優位であり、低位酸化物の揮発による脱酸はそれに比較すれば無視できる程度であると考えられる。

しかしながらNb-C-O固溶体内の炭素および酸素濃度が希薄な領域では、2000°C以上の温度における不純物の精製除去に関しては低位酸化物の揮発脱酸はCOガスによる脱酸と比較して相対的に重要になると考えられる。それを説明したのが図3.2である。この図では2.3節で求めたNb-C-O固溶体内のCO圧およびNb-O固溶体内の NbO_x の蒸気圧⁽³⁾を酸素濃度の関数として表わした。この図に見られるように酸素濃度が希薄で、かつ温度が高いほど NbO_x の蒸気圧はCO圧に近づく。このため上述のような推察が可能である。

Brewerら⁽¹⁾は金属酸化物の揮発による脱酸を平衡論的に考察して、平衡気相中の酸素と金属Mのモル比 $(\text{O}/\text{M})_{\text{vapour}}$ に対する金属中の酸素と金属のモル比 $(\text{O}/\text{M})_{\text{Metal}}$ の比率

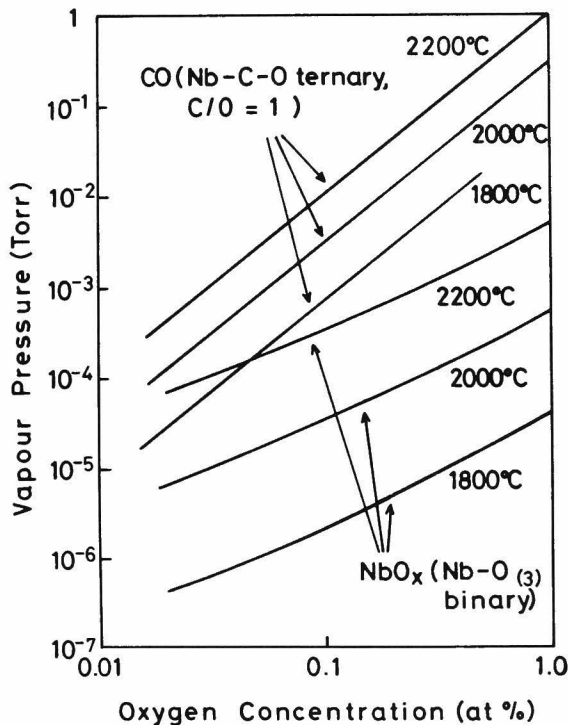


図 3.2 Nb-O および Nb-C-O 固溶体における NbO_x および CO の平衡圧と酸素濃度との関係

$$R = (O/M)_{\text{vapour}} / (O/M)_{\text{Metal}} \quad (3.2)$$

が酸素除去の可能性を示す指標であるとしている。すなわちRが大きければ大きいほど酸素除去の可能性は増大し、逆に1に近くなれば酸素の除去は困難で、金属の損失が相対的に大きくなる。金属ニオブについて、2000°C近傍においては気相中の酸化物はNbOとNbO₂との混合物であるので(O/M)_{vapour}の値は1~2であるとしてRの値を計算すると、酸素の溶解度限においては10¹のオーダーであり、酸素濃度0.1at%においては10³のオーダーの大きな値となる。このことからニオブ中の酸素は低位酸化物の揮発によって除去しうることがうかがえる。

3.1.4 要 約

Nb-NbO₂相領域の凝縮相と平衡する揮発性低位酸化物NbO_xの蒸気圧をクヌーゼン法を用いて測定し、次の結果を得た。

(1) 1700°C~1900°Cの温度範囲で、NbO_xの蒸気圧の対数と絶対温度の逆数との関係として、最小自乗法により次式を得た。

$$\log p_{\text{NbO}_x} = 9.72 - 2.58 \times 10^4 / T$$

ここでp_{NbO_x}はNbO_xの蒸気圧(Torr), Tは温度(K)である。この結果は他の研究者らの報告から計算した値と良く一致していると思われる。

(2) 揮発脱酸を平衡論的に見れば、炭素および酸素濃度が高く、比較的低温の条件下ではNbO_xにくらべてCOによる脱酸が優先的に起こるが、それぞれの濃度が低下し、温度が高くなるにしたがってNbO_xの揮発による脱酸は相対的に重要となってくる。

3.2 揮発性低位酸化物の蒸気種の同定

3.2.1 緒 言

高融点金属の酸化物の蒸発反応に関してはInghramら^{(6)~(11)}によって多くの研究が行われている。彼らの報告によると、固相で安定でなく気相のみで安定な蒸気種が存在することが高融点金属の特徴であり、このような酸化物としてZrO, HfO, TaO, TaO₂, CrO等の低位酸化物を挙げている。またMo, Wでは(MoO₃)₂,

$(\text{MoO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_2$, $(\text{WO}_3)_3$ 等の重合体が気相中に存在することが知られている。

しかし Nb-O 系については現在までその蒸気種の同定は行われていない。一方, Ta-Ta₂O₅ 系の蒸気種として TaO および TaO₂ の存在が確認されている⁽⁶⁾ので, Fromm⁽³⁾はこの結果から類推して Nb-O 系の蒸気種を NbO および NbO₂ と仮定してそれぞれの蒸気圧を求めている。

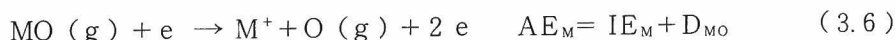
そこで本節では, Nb-O 系の蒸気種の同定をクヌーゼンセル-質量分析法を用いて行うこととした。測定の対象としては Nb-O 固溶体, Nb-NbO 2 相および NbO-NbO₂ 2 相の各領域を選び, 1700°C~1900°C の温度範囲で測定を行った。

3.2.2 実験方法

実験に供する Nb-O 固溶体, Nb-NbO 2 相および NbO-NbO₂ 2 相の各試料は, すべて Nb₂O₅ の減圧炭素熱還元法により作製した。その詳細な手順は 2.2 節と同様である。クヌーゼンセルはモリブデンまたはタングステン製のものを使用し, オリフィス直径は約 1 mm とした。イオン種の測定は 1700°C~1900°C の間の所定温度に試料を保持して質量数 (= m/e) 区間 1 ないし 300 を掃引して行い, クヌーゼンセルとイオン化室の間に設けられたシャッターの開閉によってバックグラウンドイオンと分離した。

蒸気分子種の同定においては, 測定されたイオンが気体分子の単純なイオン化によって生じている場合には問題はないが, フラグメンテーションによって新たなイオンが生じている場合には質量スペクトルの解析が難しいことがある。

イオン化の過程には単純イオン化と解離イオン化の 2 つがあり^{(12) (13)}, その例を次に示した。ここで M は金属を表わしている。



これらのうち反応 (3.3) は M から M⁺ が直接生じる単純イオン化を示すものであり, この過程で生じたイオンを親 (ペアレント) イオンと呼ぶ。反応 (3.6) は反応

(3.4)と反応(3.5)とを加えた解離イオン化を示すものであり、これをフラグメンテーションという。またこの反応によって生じたイオンをフラグメントイオンと呼ぶ。

分子をイオン化する場合に必要な電子の最低エネルギーである出現エネルギー(AE)は、単純イオン化のみが生じる場合にはその分子のイオン化エネルギー(IE)に等しく、解離イオン化のみが生じる場合には解離エネルギー(D)とイオン化エネルギー(IE)の和に等しくなる。

したがってイオンの出現エネルギーを求めることによってフラグメンテーションの解析を行うことができる。しかしながら Nb-O 系の場合は酸化物蒸気分子についてイオン化エネルギーの値が知られていないので、この方法だけで蒸気種の同定が完全にできるとは限らない。

フラグメンテーションの解析には次に述べるイオン強度比を用いる方法⁽¹³⁾も有効である。たとえば MO^+ および MO_2^+ イオン(Mは金属元素)が測定された場合を考える。気相中にMOガスは存在せず、 MO^+ イオンがすべて MO_2 ガスから生成している場合には、凝縮相を変えても MO^+ と MO_2^+ とのイオン強度比は変わらない。一方、気相中にMOガスが存在する場合には、凝縮相を変えるとそれぞれのガスの分圧の比が大きく変化するので、イオン強度比もこれに応じて変化する。そこで本節では先に述べたように3領域において測定を行い、イオン強度比の比較によってイオンの生成過程について検討を行うこととした。

3.2.3 実験結果および考察

Nb-O 系の蒸気種の測定に関して四重極質量分析計による質量スペクトルの一例を図3.3に示した。この図に示されているように、シャッターの開閉によってバックグラウンドイオンを分離してクヌーゼンセルから噴出する気体分子に対応するイオンを検出することができる。

Nb-O 固溶体、Nb-NbO 2相およびNbO-NbO₂ 2相の各領域で検出されたイオン種をまとめて表3.2に示した。各領域で Nb^+ 、 NbO^+ および NbO_2^+ イオンが検出されており、 Nb_2O_2^+ 、 Nb_2O_4^+ 等の重合体および Nb_2O_5^+ の各イオンは検出されなかった。したがって NbO_2^+ イオンはフラグメントイオンを含まず、直接NbO₂ ガス分子に対応する親イオンであることがわかった。一方、 NbO^+ イオンはNbO₂

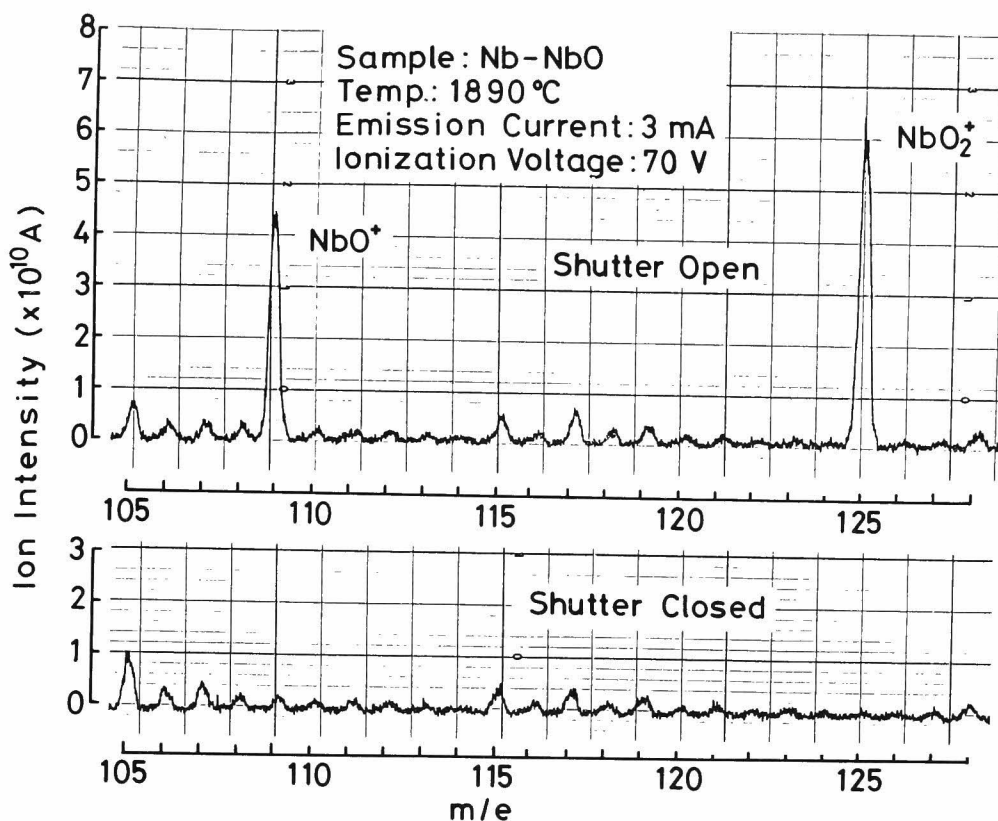


図 3.3 Nb-O 系の質量スペクトルの一例

表 3.2 Nb-O 系におけるイオン種

試料の領域	測定温度 (°C)	検出されたイオン種
Nb-O 固溶体 (4.8at% O)	1850~1900	Nb^+ , NbO^+ , NbO_2^+ , Ta^+ , TaO^+ , TaO_2^+
Nb-NbO	1750~1900	Nb^+ , NbO^+ , NbO_2^+ , Ta^+ , TaO^+ , TaO_2^+
NbO-NbO ₂	1700~1780	Nb^+ , NbO^+ , NbO_2^+

ガスからの、また Nb^+ イオンは NbO および NbO_2 ガスからのフラグメントイオンを含む可能性があり、これらの点については後に詳述する。

また表 3.2 に示したように本実験においては Ta^+ , TaO^+ および TaO_2^+ の各イオンも検出されており、高温における測定ほどそれらのイオン強度は大きい値を示し

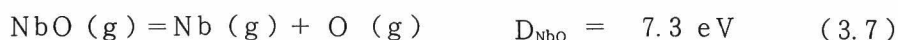
た。これはクヌーゼンセルから噴出したニオブ酸化物の蒸気が発熱体のタンタルと反応してTaOおよびTaO₂ガスを生成し、TaO⁺およびTaO₂⁺イオンが検出されたものと考えられる。Ta⁺イオンについては、金属タンタルの蒸気圧は1900°Cで 3.2×10^{-9} Torr⁽⁴⁾とかなり低いのでTaOおよびTaO₂ガスからのフラグメントイオンであると思われる。

Nb⁺、NbO⁺ならびにNbO₂⁺イオンの出現エネルギーをNb-NbOおよびNbO-NbO₂ 2相領域について求め、その結果を表3.3に示した。NbO₂⁺イオンは前にも述べたようにフラグメントイオンを含まないので、これらの2領域でその出現エネルギーは同じ値をもつはずであり、事実表3.3に示したように両領域における値は互いに良く一致している。

表3.3 Nb⁺、NbO⁺およびNbO₂⁺イオンの出現エネルギー

試料の領域	出現エネルギー (eV)		
	Nb ⁺	NbO ⁺	NbO ₂ ⁺
Nb-NbO	17.0	9.2	8.0
NbO-NbO ₂	20.1	10.1	7.8

次にNb⁺イオンのフラグメンテーションに関して以下のような考察を行った。NbOおよびNbO₂ガスからNbガスを生ずる反応の解離エネルギー(D)⁽¹⁴⁾を以下に示した。



Nbのイオン化エネルギー (IE_{Nb})は6.9 eV⁽¹⁵⁾であり、反応(3.7)および(3.8)の解離エネルギーを加えると、NbOおよびNbO₂ガスからNb⁺イオンを生成する出現エネルギーはそれぞれ14.2および20.7 eVとなる。表3.3からNb⁺イオンの出現エネルギーの測定値はNb-NbO 2相およびNbO-NbO₂ 2相領域でそれぞれ17.0および20.1 eVであるので、Nb⁺イオンはNbOおよびNbO₂ガスの両方から生成したフラグメントイオンであることがわかる。

さらにイオン強度比を用いてNb⁺イオンの生成過程を検討した。表 3.4 に Nb-NbO および NbO-NbO₂ 相領域における Nb⁺イオンと NbO⁺ および NbO₂⁺イオンとのイオン強度比を示した。この表に示す両者の領域では測定温度が 80°C だけ異なっているが、この差がイオン強度比に与える影響はわずかである。

表 3.4 Nb⁺とNbO⁺およびNbO₂⁺とのイオン強度比

試料の領域	測定温度 (°C)	イオン強度比	
		I _{Nb} ⁺ / I _{NbO} ⁺	I _{Nb} ⁺ / I _{NbO₂} ⁺
Nb-NbO	1850	0.32	0.36
NbO-NbO ₂	1770	0.34	0.29

Nb-NbO 2 相領域では、凝縮相に金属ニオブ相が存在し、Raoult の法則が成立するとして酸素の溶解度⁽⁵⁾を考慮すると、1800°C 近傍でニオブの活量は 0.94 となる。一方、NbO-NbO₂ 2 相領域では、ニオブの活量は同じ温度で 0.11⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾である。NbO はどちらの領域でも凝縮相として存在しているので同じ分圧を示す。したがって Nb⁺イオンが Nb ガスから生成するならば、NbO-NbO₂ 2 相領域の I_{Nb}⁺ / I_{NbO}⁺ の値は Nb-NbO 2 相領域のそれにくらべて約 1/9 となるはずである。しかし表 3.4 によると両方の領域でこの値はほぼ同じであり、このことから Nb⁺イオンはフラグメントイオンであることがわかる。

また次のことから Nb⁺イオンがフラグメントイオンであることがわかる。すなわち金属ニオブの蒸気圧は 1800°C で 6.5×10^{-8} Torr⁽⁴⁾であり、酸化物の蒸気圧は NbO および NbO₂ の分圧の合計として 3.1 節で求めた結果によると、同じ温度で 1.9×10^{-3} Torr である。これから金属ニオブとニオブ酸化物との蒸気圧の比は約 3×10^{-5} となり、表 3.4 に示したイオン強度比と一致しない。

次に NbO⁺イオンのフラグメンテーションについて考察を行った。NbO⁺イオンがすべて親イオンか、あるいはすべてフラグメントイオンであれば、領域が異なっても出現エネルギーは同じ値を示すはずである。しかしながら表 3.3 から NbO⁺イオンの出現エネルギーは 9.2 および 10.1 eV と領域によって異なった値を示しており、NbO⁺イオンは親イオンとフラグメントイオンの両方を含むものと推定できる。この点について次に述べるようにイオン強度比を用いてさらに考察を加えた。

表 3.5 に各領域における NbO^+ と NbO_2^+ とのイオン強度比を示した。これらの各領域における測定は同一条件で行われていないので、表に示した二通りの条件下でそれぞれ比較した。もし NbO ガスが存在しなければ、同一測定条件では領域が異なっても、 NbO^+ と NbO_2^+ とのイオン強度比は一致しなければならない。しかしながら表 3.5 に示したように、同一測定条件でも領域が異なればこのイオン強度比は変化している。このことは気相中に NbO ガスが存在していることを示している。

表 3.5 NbO^+ と NbO_2^+ とのイオン強度比

試料の領域	$I_{\text{NbO}}^+ / I_{\text{NbO}_2}^+$	
	1760℃, イオン化電圧 25 V	1900℃, イオン化電圧 33 V
Nb - O 固溶体 (4.8at% O)	—	3.3
Nb - NbO	1.3	2.6
NbO - NbO ₂	0.81	—

3.2.4 要 約

Nb-O系のNb-O 固溶体、Nb-NbO₂ 相およびNbO-NbO₂ 2相の各領域について、クヌーゼンセル質量分析法を用いて1700°～1900°Cの温度範囲で蒸気種の同定を行い、次の結果を得た。

(1) 検出されたイオン種は各領域とも Nb^+ , NbO^+ および NbO_2^+ イオンであり, Nb_2O_2^+ , Nb_2O_4^+ 等の重合体および Nb_2O_5^+ の各イオンは検出されなかった。また Ta^+ , TaO^+ および TaO_2^+ の各イオンが検出されており, これはニオブ酸化物の蒸気と発熱体のタンタルとの反応によってタンタル酸化物の蒸気が生成したためと考えられる。

(2) NbO_2^+ イオンは, フラグメンテーションによって NbO_2^+ イオンを生成する気体分子が存在しないことから, また出現エネルギーの値を用いる考察から, フラグメントイオンを含まず, 直接 NbO_2 ガス分子に対応する親イオンであることがわかった。一方, Nb^+ および NbO^+ イオンについては出現エネルギーならびにイオン強

度比を用いる解析によって、 Nb^+ イオンは NbO および NbO_2 ガスからのフラグメントイオンであり、 NbO^+ イオンは親イオンと NbO_2 ガスからのフラグメントイオンを含むことがわかった。

(3) したがって $\text{Nb}-\text{O}$ 系の上記各領域では蒸気種として NbO および NbO_2 が存在する。

参 考 文 献

- (1) L. Brewer and G.M. Rosenblatt: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 1268.
- (2) H.R. Smith, C.A. Hunt and C.W. Hanks: J. Metals, 11 (1959), 112.
- (3) E. Fromm: Z. Metallk., 57 (1966), 540.
- (4) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1979), 366.
- (5) E. Gebhardt and R. Rothenbacher: Z. Metallk., 54 (1963), 443, 623.
- (6) M.G. Inghram, W.A. Chupka and J. Berkowitz: J. Chem. Phys., 27 (1957), 569.
- (7) J. Berkowitz, M.G. Inghram and W.A. Chupka: J. Chem. Phys., 26 (1957), 842.
- (8) J. Berkowitz, W.A. Chupka and M.G. Inghram: J. Phys. Chem., 61 (1957), 1569.
- (9) J. Berkowitz, W.A. Chupka and M.G. Inghram: J. Chem. Phys., 27 (1957), 85, 87.
- (10) W.A. Chupka, J. Berkowitz and M.G. Inghram: J. Chem. Phys., 26 (1957), 1207.
- (11) R.T. Grimley, R.P. Burns and M.G. Inghram: J. Chem. Phys., (1961), 664.
- (12) 佐多敏之, 笹本 忠: 熱・温度測定と熱分析, (1977), 27.
- (13) 加藤栄一, 佐多敏之, 浅野 満: 質量分析, 28 (1980), 53.
- (14) E. Fromm: J. Less-Common Metal, 14 (1968), 113.

- (15) C.T. Lynch ed.: Handbook of Metal Science, Vol.I, CRC Press Inc., (1974), 195.
- (16) J.P. Coughlin: U.S. Bur. Mines. Bull., No.542 (1954).

第4章 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解 法による金属ニオブの製造実験

4.1 緒 言

熱機関の構造用材料として使用される金属ニオブの能率的な製造法の検討は第1章にも述べたように重要な課題であり，そのためには減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解とを組み合わせた真空冶金法が有効である。

減圧炭素熱還元法による金属ニオブ製造の試行例はいくつか報告されており^{(1)~(4)}，またプラズマアークによる五酸化ニオブの炭素熱還元法も実験室的に試みられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

電子ビーム溶解法は金属ニオブの溶解ならびに精製に対して利用され^{(7)~(16)}，炭素，酸素，窒素などの非金属元素は100 wt ppm以下の濃度にまで除去することが可能であり，また不純物金属元素の除去にも大いに効果があるといわれている。

金属ニオブを減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによる方法で製造する場合には，とくに炭素および酸素濃度の制御が問題となる。不純物の除去に関するこの方法の特徴は第3章にも述べたように，減圧炭素熱還元においては2000℃近傍の高温に保持された固相金属表面から，また次の工程である電子ビーム溶解においては溶湯表面からCOガスならびにニオブの揮発性低位酸化物を真空中へ離脱させることにより，炭素および酸素濃度がともに100 wt ppm以下の極めて高純度のニオブ鑄塊の製造が可能となる点にある。

本研究ではすでに第2章において減圧炭素熱還元法によるニオブ製錬に関する熱力学的考察を行い，また第3章ではニオブ中の酸素の除去に関して基礎的な検討を行った。そこで本章では減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによる金属ニオブの製造プロセスの基礎的研究として，還元精製の可能性とそれらの諸条件について検討を行うこととした。

すなわち，まず五酸化ニオブと黒鉛を出発原料とする減圧炭素熱還元に関して，工業的に容易に使用することができる温度および圧力の条件下で，その還元条件と生成する固体ニオブ焼結体中の炭素および酸素濃度との関係を求めるとともに，そ

の結果について熱力学的考察を加えた。

次に減圧炭素熱還元反応の末期に着目し、多孔質焼結体のNb-OおよびNb-C-O合金の固相真空脱ガス実験を行い、炭素および酸素の除去の過程を検討した。さらに電子ビーム溶解法によってニオブ焼結体をボタン状に溶解し、溶解前後の炭素および酸素濃度から電子ビーム溶解精製の可能性をも検討した。

4.2 実験方法

減圧炭素熱還元法による金属ニオブ製造の詳細な手順は2.2.3.1および2.3.2.1と同様である。固相真空脱ガス実験に供した試料は、この還元条件を変化させて作製した種々の炭素および酸素濃度の多孔質焼結体ニオブである。この試料を直径約1 mmの粒状に破碎し、1回に0.6～0.7 gを秤りとり、8 mm×8 mm×4 mmのタンタル製バスケットに入れ、図2.14に示したタンタル発熱体の高温真空炉内にタングステン線で吊り下げた。10⁻⁴ Torr以下の真空中で1800°C、2000°Cまたは2200°Cの等温下に脱ガス時間を変えて保持したのち水冷銅カップ内に落下急冷した。実験前後の試料重量を測定し、酸素および炭素分析を行った。

電子ビーム溶解は日本特殊機械株式会社製の出力50 kVAの溶解炉を使用して水冷銅ハース上で金属ニオブ試料をボタン状に溶解した。溶解保持時間は3～5分とした。溶解出力は17～18 kVA、到達真空度は2×10⁻⁴ Torrであった。電子ビーム溶解前後の試料について酸素および炭素分析を行った。なお酸素および炭素の定量方法は2.3.2.4と同様である。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Nb₂O₅の減圧炭素熱還元

図4.1は減圧炭素熱還元における炉内圧と試料温度との関係の一例を示したものである。なお室温から最高温度まで約1時間で昇温した。この図によると1200°C近傍から主としてCOガスの離脱による還元反応が進行しはじめ、1800°C付近で還元反応はほぼ終了していることがわかる。その後炉内圧が約0.1 Torrに到達した時点で拡散ポンプによる排気を開始したため、炉内圧が急激に低下している。

このような減圧炭素熱還元の過程を区分すると、低級化合物を経由してNb-C-

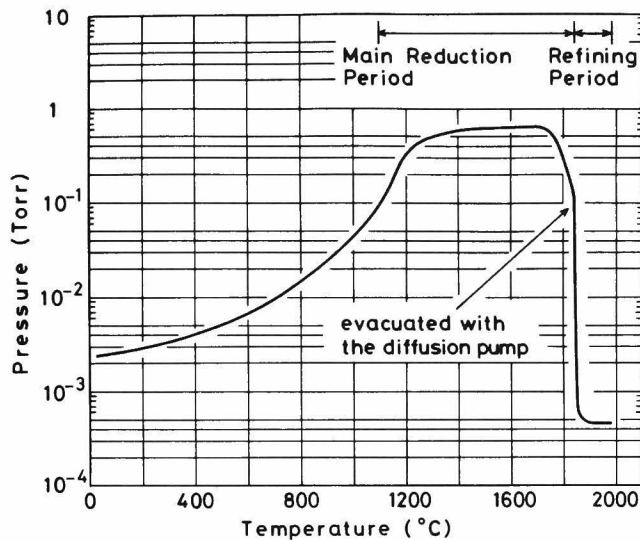


図 4.1 Nb_2O_5 の減圧炭素熱還元における炉内圧と試料温度との関係の一例

O 固溶体領域に到達するまでの CO ガス発生の顕著な還元期と、Nb-C-O 固溶体から炭素と酸素が離脱しつつ精製される精製期とに分けることができる。図 4.1 から 1800 °C 近傍までを還元期、拡散ポンプの排気による 1950 °C ~ 2000 °C の恒温保持の時期を精製期とみなした。

この減圧炭素熱還元によって得られた金属ニオブは多孔質焼結体である。金属は黒鉛容器と付着しておらず、容器からの汚染は無視できるので、この固相還元では黒鉛が保持容器として使用できることがわかった。

図 4.2 は Nb_2O_5 の減圧炭素熱還元において、 Nb_2O_5 とグラファイトの配合比および精製期の保持時間を変えて得られた金属ニオブ中の炭素と酸素濃度の関係を示したものである。この図に見られるように、精製期の保持時間を増加すると炭素および酸素濃度は低下し、一定の保持時間においては残留する炭素と酸素濃度はほぼ反比例の関係にあることが認められた。

またこの図には 2.3 節で求めた Nb-C-O 固溶体中の炭素と酸素の平衡濃度をも示した。これからわかるように、ニオブ中の炭素および酸素濃度はそれぞれの平衡濃度に比較して数倍高く、連続排気を伴う還元過程において本実験の条件では試料は平衡状態には到達していない。精製時間をさらに延長することによってそれぞれ

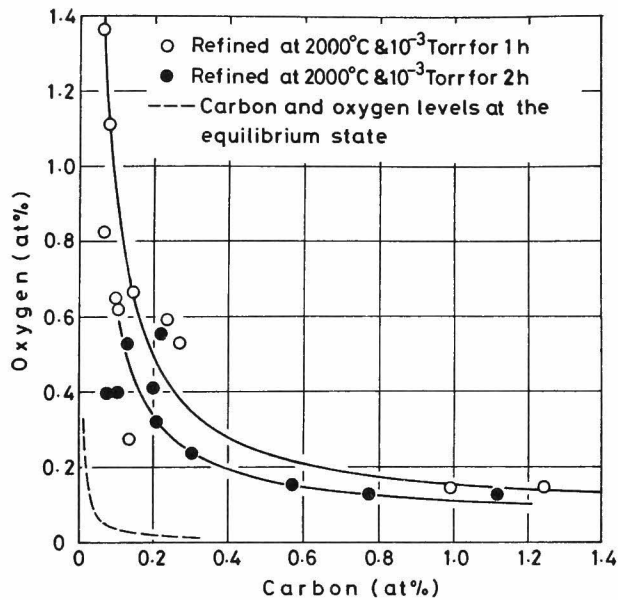


図 4.2 減圧炭素熱還元法によって得られた金属ニオブ中の炭素と酸素濃度の関係
 (破線は 2000°C, 10⁻³Torr における平衡濃度)

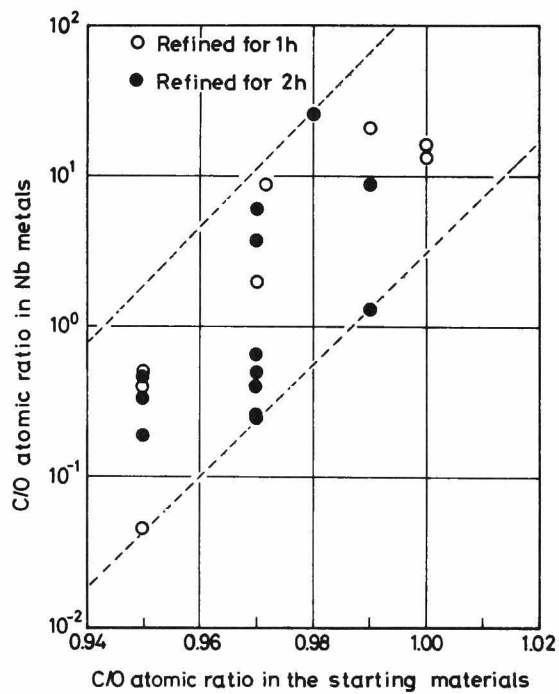


図 4.3 Nb₂O₅ の減圧炭素熱還元における出発原料中の C/O モル比と 2000°C, 10⁻³ Torr の条件下で還元した金属ニオブ中の C/O モル比との関係

の濃度はさらに低下して平衡状態に近づく可能性はあるが、製造能率の面からいえば、長時間の固相真空脱ガスによる精製よりも次の工程である電子ビーム溶解による脱ガスが不純物除去に対してより効果的であるとみなすことができる。

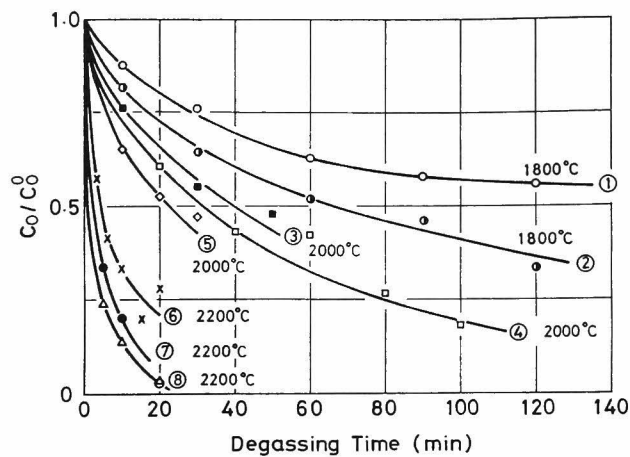
上記の実験の結果、金属ニオブ中に残留する炭素と酸素濃度の比は Nb_2O_5 と C の配合比すなわち出発原料中の C / O モル比に大きく依存すると判断されたので、種々の C / O モル比の原料を用いて減圧炭素熱還元を行い、得られた金属ニオブ中の C / O モル比を求め、その関係を図 4.3 に示した。この図から明らかなように、出発原料中の C / O モル比の増加は金属ニオブ中の C / O モル比の増加に対応する傾向があり、前者の僅かな変化によって後者は大きく変化することがわかる。

試料中の炭素は CO ガスの離脱によって、また酸素は CO ガスと揮発性低位酸化物の離脱によって除去されるので試料中の炭素は相対的に過剰となる。したがって出発原料中の C / O モル比を 1 としても、金属ニオブ中に残留する C / O モル比は 1 より大きな値となる。図 4.3 の結果はそのことを示したものである。

Nb_2O_5 の減圧炭素熱還元過程における離脱ガスの分子種として、この還元の熱力学的条件下では CO ガスが支配的であると考えられる。しかしながら実際には、 Nb_2O_5 を昇温しつつ炭素還元を行うとき、高い酸素の化学ポテンシャルを持つ Nb_2O_5 が低温で炭素と反応して CO_2 ガスを発生する可能性も完全には無視しえないと考えられる。さらに離脱ガスの分子種として NbO および NbO_2 が挙げられる。還元の全過程を通じて支配的な離脱ガスの分子種は CO であるが、NbO および NbO_2 による揮発脱酸は特に高温で重要性を帯びてくる。この点に関しては次の 4.3.2 に詳しく述べる。

4.3.2 固相真空脱ガス

Nb-O および Nb-C-O 合金の固相真空脱ガスの結果を図 4.4 および図 4.5 に示した。これらの図では試料の保持時間を横軸にとり、試料の酸素または炭素濃度を保持時間 0 分における初期濃度で割った無次元濃度を縦軸にとり、図 4.4 には Nb-O および Nb-C-O 合金中の酸素濃度の時間変化を、また図 4.5 には Nb-C-O 合金中の炭素濃度の時間変化を示した。なおここでは炭素濃度が 200 ppm 以下の試料を Nb-O 合金とみなした。



- | | | | |
|---|--------|--------------|------------------------------|
| ① | 1800°C | Nb-C-O alloy | $C_O^0 = 3.429 \text{ at\%}$ |
| ② | 1800°C | Nb-O alloy | $C_O^0 = 8.196 \text{ at\%}$ |
| ③ | 2000°C | Nb-C-O alloy | $C_O^0 = 0.539 \text{ at\%}$ |
| ④ | 2000°C | Nb-O alloy | $C_O^0 = 3.812 \text{ at\%}$ |
| ⑤ | 2000°C | Nb-O alloy | $C_O^0 = 5.743 \text{ at\%}$ |
| ⑥ | 2200°C | Nb-C-O alloy | $C_O^0 = 0.248 \text{ at\%}$ |
| ⑦ | 2200°C | Nb-O alloy | $C_O^0 = 0.808 \text{ at\%}$ |
| ⑧ | 2200°C | Nb-O alloy | $C_O^0 = 2.368 \text{ at\%}$ |

図 4.4 Nb-O および Nb-C-O 合金の酸素の脱ガス曲線

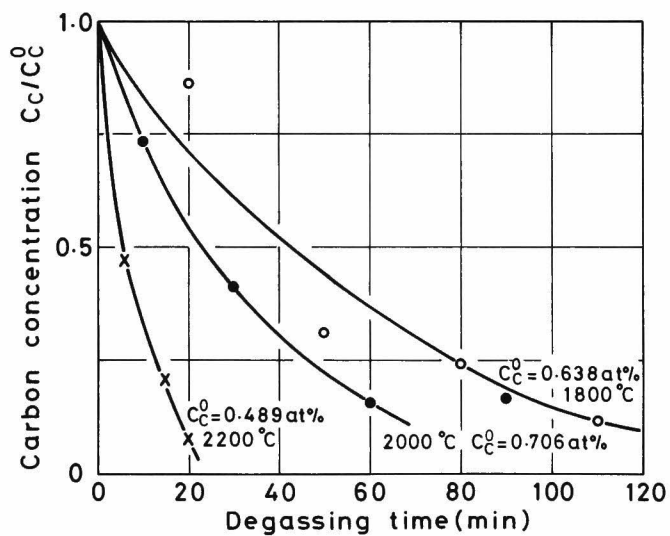


図 4.5 Nb-C-O 合金の炭素の脱ガス曲線

図 4.4 から酸素の除去速度はその初期濃度に依存していることがわかる。また図 4.5 によると炭素の除去速度の温度依存性は酸素にくらべて小さくなっている。

金属固相内の非金属元素がガス成分として離脱する反応は、次の 5 つの素過程に分解することができる⁽¹⁷⁾。

- (1) 溶質原子の固相表面への拡散
- (2) 固体表面の金属格子から表面活性点への移動
- (3) 原子の会合、分子形成および気相への離脱
- (4) 細孔内拡散
- (5) 気相内物質移動

高融点金属中の酸素に関しては素過程(3)が律速段階になる場合が多い⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾が、固体の表面積が増加すれば律速段階は素過程(1)に移行するとされている⁽¹⁷⁾。本実験では試料として多孔質焼結体を使用しているためその形状が複雑であり、律速段階の解明は困難であった。強いていえば、酸素についてはその除去速度に初期濃度依存性があり、かつ初期濃度が高いので、素過程(3)の分子形成および気相への離脱が律速段階である可能性がある。また炭素については初期濃度が比較的低いことを考えると、素過程(1)の固相内拡散が律速段階となっている可能性がある。

次に Nb-C-O 合金の脱ガス過程における炭素と酸素濃度の関係を図 4.6 に示した。図に示したように両者の間には直線的関係が認められた。この直線の傾きから、酸化物として離脱する酸素のモル数と CO ガスとして離脱する酸素のモル数との比を計算して図中に示した。この比は試料の初期組成によっても変化すると考えられるが、温度が高くなると大きくなっているので、低位酸化物の揮発は温度が高いほど酸素の除去に有効となると考えられる。

また炭素および酸素濃度が希薄になると固相表面で炭素と酸素が会合して分子を形成する確率に対して、母金属のニオブと酸素が分子を形成する確率が相対的に大きくなり、したがって炭素および酸素濃度の希薄な領域では、上述のように酸素の除去にたいして低位酸化物の揮発が有効になると考えられる。

図 4.7 は脱ガス過程で揮発した低位酸化物中のニオブと酸素とのモル比を試料の組成変化とその重量変化から計算し、試料中の平均酸素濃度に対してプロットしたものである。O/Nb モル比は 1.3 を中心に変動しており、酸素濃度が小さくなる

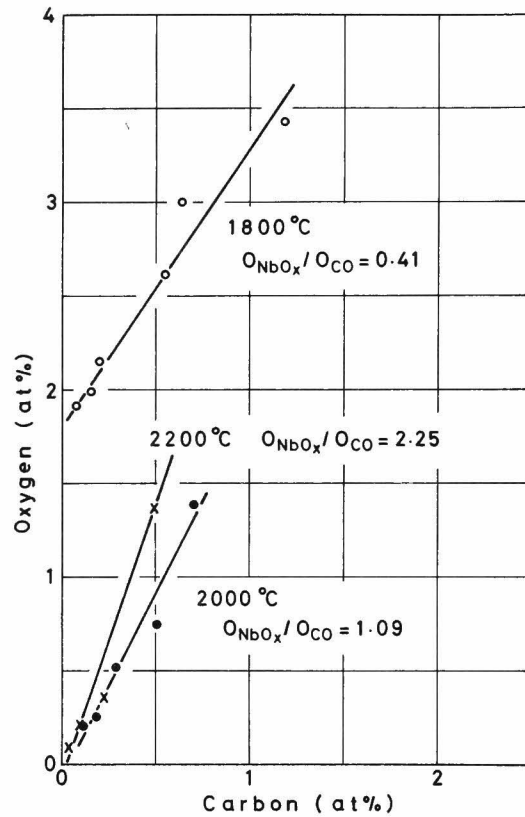


図 4.6 Nb-C-O 合金の脱ガス過程における炭素と酸素濃度の関係

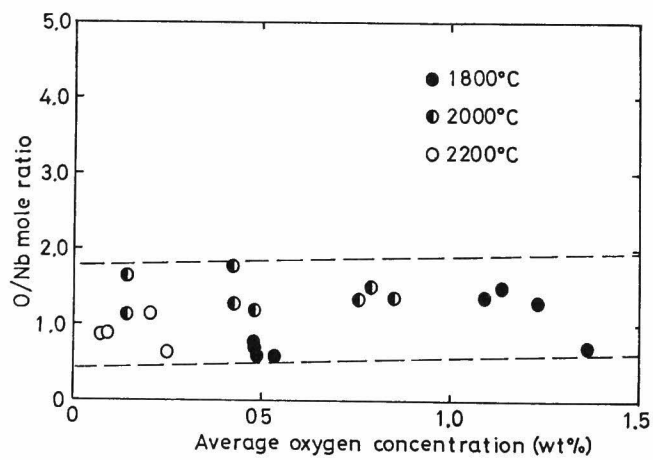


図 4.7 金属ニオブ中より揮発する低位酸化物の組成と金属ニオブ中の平均酸素濃度との関係

とともにその比はわずかながら減少する傾向が見られる。このことは Fromm⁽²⁰⁾ の報告と定性的に一致している。

金属ニオブ中の酸素は低位酸化物の揮発によって除去されるが、一方では気相中に存在する O_2 ガスあるいは H_2O ガスとの反応によって金属ニオブは酸素を吸収する。したがって低位酸化物の揮発による脱ガスの速度と、これらのガスとの反応による酸素の吸収速度とが同じになる定常状態が存在する⁽¹⁷⁾⁽²¹⁾。このために金属ニオブ中の酸素については除去が可能な限界が存在し、その限界は温度と気相中の酸素分圧あるいは水蒸気分圧によって決定される。

4.3.3 電子ビーム溶解による金属ニオブの精製

電子ビーム溶解は減圧炭素熱還元によって得られた多孔質焼結体の金属ニオブを鑄塊とする操作であり、また同時にその高温ならびに高真空の溶解条件によって金属中に残存する不純物を効果的に除去する操作でもある。ニオブを電子ビーム溶解すると溶湯プールができ、湯面から脱ガスがおこる。

減圧炭素熱還元によって作製したニオブ焼結体を電子ビーム溶解した結果を図4.8に示した。この結果は炭素および酸素濃度がともに約100 wt ppm 以下の金属ニオブが得られることを示している。

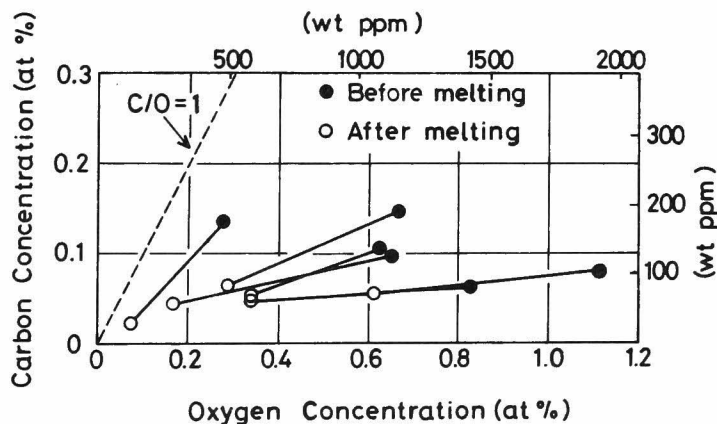


図 4.8 電子ビーム溶解前後の金属ニオブ中の炭素および酸素濃度
(17 ~ 18 kVA, 2×10^{-4} Torr, 3 ~ 5 分溶解)

またこの結果から電子ビーム溶解により酸素が炭素よりもはるかに効果的に除去されることがわかる。これは炭素および酸素を含むニオブの電子ビーム溶解による脱炭および脱酸に関する Kimura らの報告⁽¹³⁾と同様の結果である。また Kimura によると、溶解前に酸素が炭素より十分過剰に存在しなければ炭素濃度を低下させることはできず、炭素はそのまま残留することになると指摘している。

電子ビーム溶解による脱ガス機構を実験的に把えることは困難であるが、この場合も固体状態における脱ガスと同様に炭素はCO分子として、また酸素はCO分子以外にニオブの低位酸化物の揮発脱酸により除去されるものと考えられる。高融点金属の溶解に電子ビーム加熱を応用した Smith の報告⁽²²⁾からこのことは明らかである。

4.3.4 金属ニオブ中の炭素および酸素濃度の制御

減圧炭素熱還元—電子ビーム溶解の組み合わせによって金属ニオブを製造するとき、鋳塊内の炭素および酸素濃度の制御が重要な課題であり、本章ではこの点に関して検討を行い、温度、圧力のいずれも工業的に容易に使用しうる条件下で鋳塊内の炭素および酸素濃度を100 wt ppm 以下にまで低下させることが可能であることを見出した。これは基本的には金属ニオブ自体の低い蒸気圧にあるが、ニオブの低位酸化物の揮発がきわめて重要な役割を果たしているといえる。

式(3.2)に示される平衡気相中の酸素と金属のモル比に対する金属中の酸素と金属のモル比の比率Rの値の大きい高融点金属であるNb, Ta, Zr, Hf, Mo, Wでは揮発脱酸による精製効果が大きい⁽¹⁵⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾が、一方Ti, CrはRの値が小さいのでこの方式による高純度金属の製造の可能性は否定されている⁽¹⁵⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

金属ニオブの電子ビーム溶解においては、酸素に対する過剰の炭素はそのまま金属中に残留するので、それに先立つ減圧炭素熱還元で酸素を炭素より過剰に残留させておき、溶解時における揮発性低位酸化物による脱酸を期待するのが効果的である。この意味で減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解は相互に大きく依存した操作であるといえる。

減圧炭素熱還元において出発原料中の配合C/Oモル比が還元条件の重要な因子の一つであることはすでに4.3.1で述べたが、それ以外の重要な因子として酸化物と黒鉛の粒度と混合度、成形体の大きさと形状、成形圧力、昇温速度、排気速度、

最高保持温度とその時間，到達真空度などがあげられる。これらと電子ビーム溶解の諸条件を調整することが炭素および酸素濃度の制御に重要である。これらは，使用する個々の装置の能力に応じて検討すべき問題であろう。

4.4 要 約

減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによる金属ニオブの製造について，特にその炭素および酸素濃度の制御に重点を置いて実験を行い，以下に示す結果を得た。

(1) 五酸化ニオブと黒鉛を出発原料とする減圧炭素熱還元法において，連続排気の下で昇温すると 1200°C 近傍から CO ガスの離脱が支配的な還元反応が開始し， 1800°C 付近で終了する。

(2) 減圧炭素熱還元法によって得られた金属ニオブは多孔質焼結体であり，黒鉛を保持容器として使用できることが判明した。

(3) 金属ニオブ中に残留する炭素および酸素濃度は精製期の保持時間の増大とともに低下し，保持時間を固定すると炭素と酸素濃度はほぼ反比例の関係にあることが認められた。またこれらの炭素および酸素濃度は 2.3 節で求めた平衡濃度には到達していなかった。

(4) 金属ニオブ中に残留する C/O のモル比は出発原料中の C/O モル比に大きく依存する。出発原料中の C/O モル比の増加は金属ニオブ中の C/O モル比の増加に対応する傾向があり，前者の僅かな変化によって後者は大きく変化する。さらに金属ニオブ中の炭素は CO ガスの離脱のみによって，また酸素は CO ガスと揮発性低位酸化物の離脱によって除去されるので金属ニオブ中の炭素は相対的に過剰となり，そのために出発原料中の C/O モル比を 1 としても，金属ニオブ中に残留する C/O モル比は 1 より大きな値となる。

(5) 金属ニオブ中の炭素および酸素の除去速度に関して，本実験で使用した試料は多孔質焼結体で形状が複雑であるため律速段階の解明には至らなかった。しかし酸素については除去速度に初期濃度依存性があり，かつ初期濃度が高いので，固相表面での分子形成および気相への離脱の過程が律速段階である可能性がある。また炭素については初期濃度が比較的低いことから固相内拡散の過程が律速段階である

可能性がある。

(6) Nb-C-O合金の脱ガス過程における炭素と酸素濃度の間には直線的関係が認められた。この直線の傾きから計算される酸化物として離脱する酸素のモル数とCOガスとして離脱する酸素のモル数との比は、温度が高くなると大きくなっている。低位酸化物の揮発は温度が高いほど酸素の除去に有効となると考えられる。

(7) 脱ガス過程で揮発する低位酸化物中のニオブと酸素とのモル比は1.3を中心に変動しており、固相の酸素濃度が小さくなるとともにこの比は僅かながら減少する傾向にある。

(8) 減圧炭素熱還元後の金属ニオブ焼結体の電子ビーム溶解によって炭素および酸素濃度をともに約100 wt ppm以下にまで除去することが可能である。

(9) 減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解は相互に大きく依存した操作である。それは金属ニオブの電子ビーム溶解において酸素に対する過剰の炭素はそのまま金属中に残留するので、それに先立つ減圧炭素熱還元で酸素を炭素より過剰に残存させておき、溶解時における揮発性酸化物による脱酸を期待するのが効果的だからである。

参 考 文 献

- (1) P.V. Gel'd and G.P. Shveikin: The Uses of Vacuum in Metallurgy, Ed. by E. Bishop, Oliver and Boyd, Edinburgh, (1964), 91.
- (2) W.D. Klopp, C.T. Sims and R.I. Jaffee: Technology of Columbium (Niobium), Ed. by B.W. Gonser and E.M. Sherwood, Wiley, New York, (1958), 106.
- (3) N.P. Sazhin, P.O. Kolchin and N.V. Sumarokov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn, Nauk Met. i Toplivo, (1961), 6.
- (4) H. Kimura and Y. Sasaki: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, (Tokyo), 5 (1963), 213.
- (5) H. Kimura and Y. Sasaki: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, (Tokyo), 5 (1963), 274.

- (6) K. Akashi, R. Ishizuka and T. Mutoke: Proceedings of the Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy, Tokyo, (1974), 165.
- (7) H. Gruber, W. Dietrich, E. Erben, J. Heimerl and H. Stephan: Vakuum-Technik, 12 (1963), 65.
- (8) C.B. Sibley and M.L. Torbi: Vacuum Symposium Transaction, (1961), 716.
- (9) H.R. Smith, J.Y.K. Hum, A. Donlevy and C.d'A. Hunt: J. Less-Common Metals, 2 (1969), 69.
- (10) F. Sperner and E. Erben: Z. Metallk., 55 (1964), 674.
- (11) E. Fromm: Z. Metallk., 56 (1965), 493.
- (12) E. Zedler, D. Müller and U. Wiesner: Z. Metallk., 56 (1965), 316.
- (13) H. Kimura and Y. Sasaki and S. Uehara: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, (Tokyo), 8 (1966), 15.
- (14) H.A. Wilhelm, F.A. Schmidt and T.G. Ellis: J. Metals, 18 (1966), 1303.
- (15) J. Krüger: Vacuum Metallurgy, Ed. by O. Winkler and R. Bakish, Elsevier, Amsterdam, (1971), 268.
- (16) 岡崎伊喜夫, 箕浦道了: 新しい工業材料の科学, 超高压・超高温の物性と応用, 河嶋千尋編, 金原出版, (1967), 350.
- (17) H.D. Seghezzi and K. Köstlin: Vacuum Metallurgy, Ed. by O. Wingler and R. Bakish, Elsevier, Amsterdam, (1971), 505.
- (18) E. Fromm: Thermodynamics, IAEA, Vienna, (1966), 455.
- (19) G. Hörz: Z. Metallk., 60 (1969), 50, 121.
- (20) E. Fromm: Z. Metallk., 57 (1966), 540.
- (21) E. Fromm and H. Jehn: Z. Metallk., 58 (1967), 61, 120.
- (22) H.R. Smith, C.A. Hunt and C.W. Hanks: J. Metals, 11 (1959), 112.
- (23) L. Brewer and G.W. Rosenblatt: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 1268.

- (24) H.R. Smith: Vacuum Metallurgy, Ed. by R.F. Bunshah, Reinhold, New York, (1958).

第 5 章 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解 法によるニオブ合金の製造実験

5.1 緒 言

前章においては金属ニオブの製造に減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解法を適用し、高純度ニオブの铸塊が得られることを示した。本章ではこれに続いてニオブ合金に対する同法の適用の可能性とその条件に関して検討を行った。

ニオブ合金を製造するための減圧炭素熱還元法では、ニオブ酸化物と合金元素の酸化物との混合体を出発原料とし、目的とする合金組成は酸化物の混合比によって決定される。この混合酸化物の減圧炭素熱還元法によって一挙に均質なニオブ合金焼結体を得て、次の電子ビーム溶解において炭素および酸素濃度の調整ならびに铸塊の作製を行うのがこの方法の特徴である。

構造用材料として用いられるニオブ基合金の組成を表 5.1⁽¹⁾に示した。この表に見られるように高温強度，耐酸化性，加工性および溶接性の向上を目的として数多くの合金が開発されている。またこれらの合金はすべて純金属の粉末を混合して製造されたものである。これらの合金中の非金属元素の濃度は酸素および窒素が100 ppm前後であり，炭素は0.005ないし0.1%である。

本章においてはNb－Mo, Nb－WおよびNb－Ti合金を取りあげ，減圧炭素熱還元法の可能な組成範囲，合金化ならびに炭素および酸素濃度の制御の3点に重点をおいて検討を行った。

すなわちまずそれぞれの合金について減圧炭素熱還元法の可能性とその条件をPourbaix-Ellingham図を用いて熱力学的に考察し，次に減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによって得られる合金について，還元条件と合金化ならびに炭素および酸素濃度との関係を検討した。さらにNb－W－C－O系を取りあげ，2.3節で述べた低圧ガス流動平衡法を用いてNb－W－C－O固溶体中の炭素および酸素の平衡濃度を，温度1900°Cおよび平衡CO圧 1.0^{-2} Torrの条件下で求めた。

表 5.1 Nb 基 合 金 の 組 成

合金呼称	開 発 会 社 名	公 称 組 成											現状*	
		wt %									wt ppm			
		Nb	W	Mo	Ta	V	Hf	Zr	Ti	C	O	N		
USA														
Cb-1 Zr	—	Bal	—	—	—	—	—	1	—	0.005	100	50	C	
SCb-291	Fansteel	Bal	10	—	10	—	—	—	—	0.006	100	100	C	
FS-85	Fansteel	Bal	10	—	28	—	—	1	—	0.004	60	50	C	
Cb-752	Union Carbide	Bal	10	—	—	—	—	2.5	—	0.004	60	80	C	
Cb-753	Union Carbide	Bal	—	—	—	5	—	1.25	—	0.005	100	75	C	
C-103	Wah Chang/Boeing	Bal	—	—	—	—	10	0.7	1	0.015	225	150	C	
C-129 Y	Wah Chang/Boeing	Bal	10	—	—	—	10	—	(0.2Y)	0.015	225	150	C	
B-33	Westinghouse	Bal	—	—	—	5	—	—	—	0.006	120	60	C	
B-66	Westinghouse	Bal	—	5	—	5	—	1	—	0.006	120	60	C	
D-14	DuPont	Bal	—	—	—	—	—	5	—	0.006	100	40	C	
D-36	DuPont	Bal	—	—	—	—	—	5	10	0.006	100	40	C	
D-43	DuPont	Bal	10	—	—	—	—	1	—	0.1	100	40	C	
F-48	General Electric	Bal	15	5	—	—	—	1	—	0.05/0.1	300	100	PP	
PWC-11	Pratt & Whitney	Bal	—	—	—	—	—	1	—	0.1	150	100	PP	
AS-30	General Electric	Bal	20	—	—	—	—	1	—	0.1	100	100	D	
AS-55	General Electric	Bal	5	—	—	—	—	1	(0.2Y)	0.06	200	250	D	
Cb-1	General Electric	Bal	30	—	—	—	—	1	—	0.06	100	300	D	
Cb-2	General Electric	Bal	30	—	—	—	—	1	5	0.06	100	300	D	
B-88	Westinghouse	Bal	28	—	—	—	2	—	—	0.067	30	40	D	
VAM-79	Westinghouse	Bal	22	—	—	—	2	—	—	0.067	50	50	D	
Cb-132	Pratt & Whitney	Bal	15	5	20	—	—	—	—	0.004	100	40	D	
Cb-132 M	Pratt & Whitney	Bal	15	5	20	—	—	2.5	—	0.13	60	40	D	
UK														
SU-16	Imperial Metal Ind.	Bal	11	3	—	—	—	2.0	—	0.08	—	—	PP	
SU-31	Imperial Metal Ind.	Bal	17	—	—	—	—	3.5	—	0.1	—	—	D	
USSR														
RN-5	—	Bal	10	—	—	—	—	1.2	—	0.034	250	—	—	
RN-6	—	Bal	5	5	—	—	—	1.2	—	0.026	280	—	—	
—	—	Bal	16.5	—	—	—	—	0.5	—	0.1	—	—	—	

* C：商用標示，PP：試験生産，D：開発中

5.2 減圧炭素熱還元法によるニオブ合金の製造に関する熱力学的考察

減圧炭素熱還元法によるNb-Mo，Nb-WおよびNb-Ti合金の製造の可能性
とその条件を熱力学的に考察するためには，それぞれNb-Mo-C-O，Nb-W-C

-OおよびNb-Ti-C-Oの4元系における相の平衡関係ならびに熱力学的数値が必要である。しかしながらこれらの数値は現在までに明らかにされていないので、それぞれの純金属について熱力学的に考察し、しかるのちにニオブ合金について推定することにした。

ニオブについては、すでに2.1節の図2.9および図2.10に示したPourbaix-Ellingham図を用いて減圧炭素熱還元の可能性とその条件について検討した。その結果、全圧 10^{-6} 気圧の減圧下では約1700 K以上の温度で固体のNb-C-O合金を得る可能性のあることが判明した。

以下にモリブデン、タングステンおよびチタンについてそれぞれPourbaix-Ellingham図を用いて熱力学的考察を行うが、これらの図の作成に必要な各化合物の標準生成自由エネルギーの値をまず表5.2にまとめて示した。

表 5.2 Mo, WおよびTiの化合物の標準生成自由エネルギー

反 応 式	ΔG° (cal)	温度範囲 (K)	文献
$\text{Mo(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{MoO}_2(\text{s})$	$-137900 + 40.2\text{T}$	1200~1350	(2)
$\text{Mo(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{MoO}_3(\text{s})$	$-176600 + 59.7\text{T}$	298~1300	(3)
$2\text{Mo(s)} + \text{C(s)} = \text{Mo}_2\text{C(s)}$	$-11710 - 1.83\text{T}$	1200~1340	(2)
$\text{W(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{WO}_2(\text{s})$	$-131700 + 37.0\text{T}$	973~1473	(4)
$\text{W(s)} + \frac{2.72}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{WO}_{2.72}(\text{s})$	$-176500 + 49.0\text{T}$	1173~1423	(4)
$\text{W(s)} + \frac{2.90}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{WO}_{2.90}(\text{s})$	$-189950 + 54.7\text{T}$	1173~1323	(4)
$\text{W(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{WO}_3(\text{s})$	$-197540 + 58.0\text{T}$	1023~1273	(4)
$2\text{W(s)} + \text{C(s)} = \text{W}_2\text{C(s)}$	$-6400 - 1.0\text{T}$	298~3000	(5)
$\text{W(s)} + \text{C(s)} = \text{WC(s)}$	$-9600 + 1.0\text{T}$	298~3000	(5)
$\text{Ti(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO(s)}$	$-122300 + 21.3\text{T}$	600~2000	(3)
$2\text{Ti(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-358750 + 61.65\text{T}$	298~2000	(3)
$3\text{Ti(s)} + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$	$-582400 + 102.33\text{T}$	700~2000	(3)
$\text{Ti(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s})$	$-218500 + 41.78\text{T}$	298~2123	(3)
$\text{Ti(s)} + \text{C(s)} = \text{TiC(s)}$	$-43750 + 2.41\text{T}$	298~1155	(3)
	$-44600 + 3.16\text{T}$	1155~2000	

Mo-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧における Pourbaix-Ellingham 図を図 5.1 に示した。なお参考のために全圧 1 気圧における金属モリブデンの安定領域を破線の折線 H K L で示した。Mo-C-O系はNb-C-O系と比較して金属モリブデンの安定領域が大きく広がっている。全圧 1 気圧においても H K L で囲まれた部分で金属モリブデンが安定であり、点 K の温度は約 1 3 5 0 K である。全圧を 10^{-6} 気圧まで下げると金属モリブデンの安定領域は J I M N で囲まれた部分にまで広がり、点 M の温度は約 8 0 0 K である。平衡論的にはこの温度以上で減圧炭素熱還元法による金属モリブデンの製造が可能である。

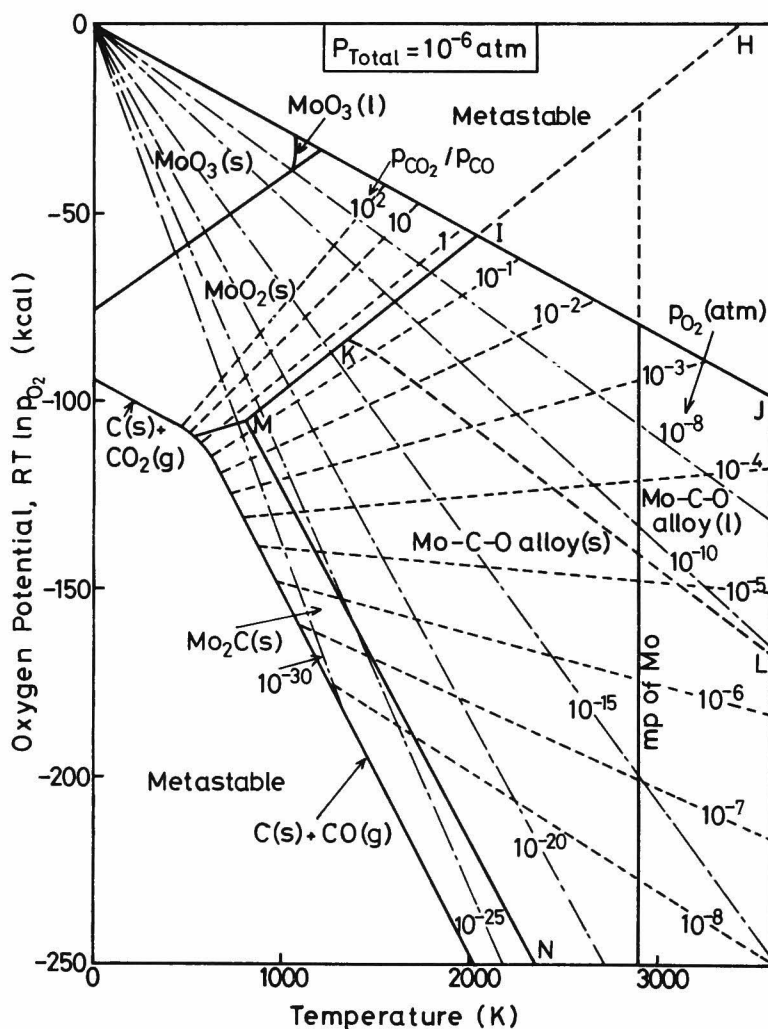


図 5.1 Mo-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧における Pourbaix-Ellingham図

したがってNb-Mo合金の全域にわたって減圧炭素熱還元が可能であることがわかる。Nb-Mo合金は全率固溶体を形成する⁽⁶⁾ので、還元が可能な最低温度は組成に対して連続的に変化すると考えられる。

次にW-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧におけるPourbaix-Ellingham図を図5.2に示した。この図にも全圧1気圧における金属タングステンの安定領域を破線の折線PSTで示した。W-C-O系の場合はMo-C-O系と同じように金属相の安定領域が大きく広がっている。すなわち全圧1気圧ではPSTで囲まれた部分で、また全圧 10^{-6} 気圧ではRQUVで囲まれた部分で、金属タングステンはそれぞれ安

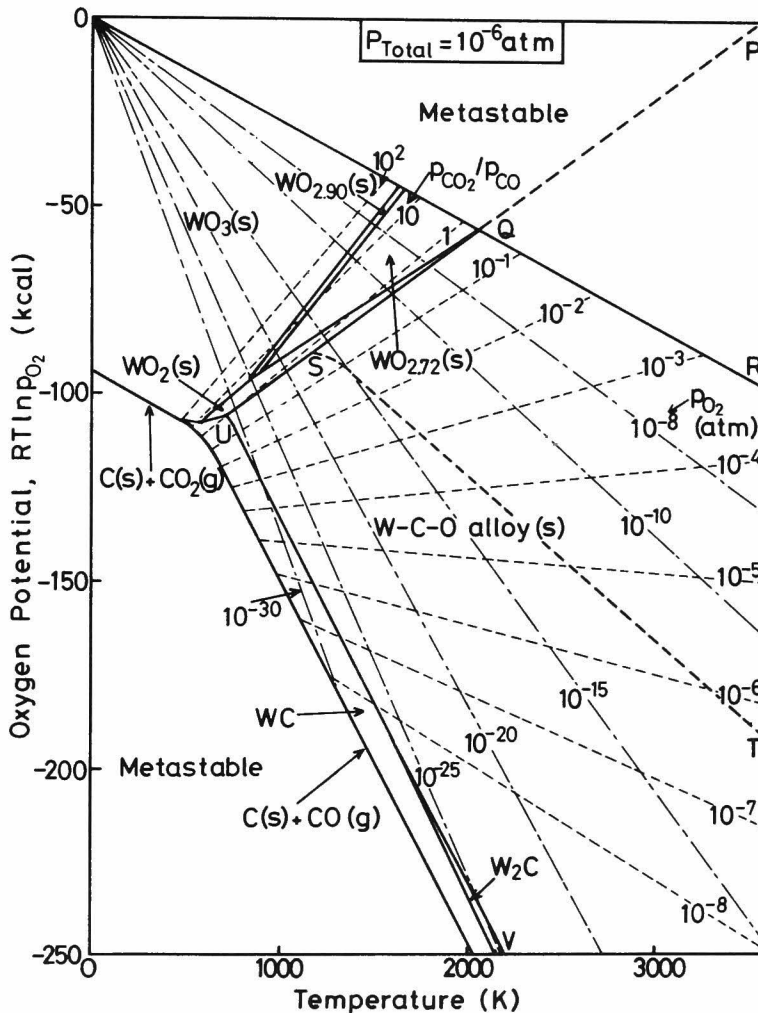


図 5.2 W-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧における
Pourbaix-Ellingham 図

定となる。点Sおよび点Uの温度はそれぞれ約1100 Kおよび約700 Kである。

したがってNb-W合金についてもその全域にわたって減圧炭素熱還元が可能であることがわかる。さらにNb-W合金もNb-Mo合金と同様に全率固溶体を形成し⁽⁶⁾、還元が可能な最低温度は組成に対して連続的に変化すると考えられる。

図5.3はTi-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧におけるPourbaix-Ellingham図である。Ti-C-O系の相平衡関係はMo-C-O系およびW-C-O系とは異なっており、固相のTi-C-O合金の安定領域はEFGで囲まれた小さな部分である。これはチタンと炭素および酸素との親和力が大きいためであり、またチタンの融点

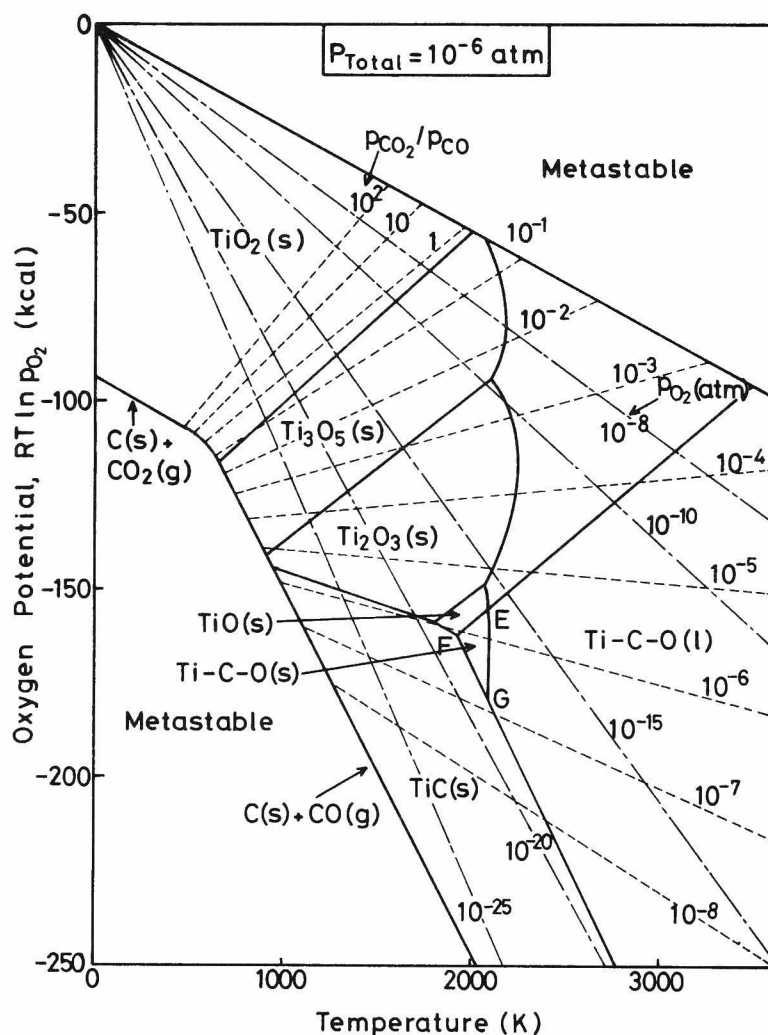


図 5.3 Ti-C-O系の全圧 10^{-6} 気圧における
Pourbaix-Ellingham図

が1940 K⁽⁷⁾と比較的低いためである。またEFGで囲まれた領域のTi-C-O合金は酸素濃度が高く、酸素が飽和するEF線上での酸素濃度は約33at %である。

このように減圧炭素熱還元法によるチタンの製造は不可能であり、Nb-Ti合金には還元が可能なチタン濃度の限界が存在する。さらにTiおよびTiOの蒸発もこの限界に影響を及ぼし、実際上ニオブにチタンを少量添加した合金のみ製造が可能であると予測できる。

減圧炭素熱還元の出発原料として融点の低い、または蒸気圧の高い酸化物を使用するのは不適當である。これは酸化物が金属相に還元されるまでに溶融することによって保持材料から不純物が混入するか、あるいは酸化物の蒸発によって合金組成が変化するからである。たとえばモリブデンの酸化物にはMoO₂およびMoO₃の2種が存在するが、MoO₃の融点は795°Cと低く、蒸気圧が高い⁽⁸⁾ので、出発原料としては不適當である。これに対しMoO₂は使用が可能である。

5.3 実験方法

合金元素の酸化物として実験に使用した出発原料はMoO₂（日本新金属株式会社製）、WO₃（日本新金属株式会社製）およびTiO₂（Merck社製）である。それぞれの純度を表5.3に示した。MoO₂はMoO₃を水素還元して作製したものであり、表5.3にはMoO₃の純度を示した。Nb₂O₅および黒鉛の純度は表2.4と同じである。

Nb₂O₅と合金元素の酸化物を所定の比に混合して成形したのち、酸化物固溶体あるいは複合酸化物とするため、高温で焼結して反応させた。Nb₂O₅-MoO₂系酸化物は約10⁻² Torrの真空中で1000°C、48時間、Nb₂O₅-WO₃系酸化物は

表 5.3 出 発 材 料 の 純 度

MoO ₃		WO ₃		TiO ₂	
MoO ₃	99.74 %	WO ₃	99.99 %	TiO ₂	99 %
Ig. Loss	0.22 %	N. V. R.	0.002 %	H ₂ O	0.3 %
N. V. R.	0.032 %	Fe	0.002 %	Cl	0.01 %
T. Fe	0.001 %	Mo	0.005 %	SO ₄	0.05 %
Cu	Tr			Pb	0.001 %
				Fe	0.005 %
				As	0.0002 %

空气中で 850°C 、24時間、また $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 系酸化物は空气中で 1400°C 、24時間の焼結をそれぞれ行った。この酸化物焼結体を粉砕し、黒鉛粉末と混合して減圧炭素熱還元へ供した。次にこれによって得られた合金の電子ビーム溶解を行った。本章においては減圧炭素熱還元により得られた合金を粗合金と称し、電子ビーム溶解した合金を精製合金と称することにした。それぞれの合金について炭素および酸素濃度の分析を2.3.2.4で述べた方法によって行った。また合金中のタングステンおよびチタン濃度の分析を行った。タングステンの分析はロードミンB重量法⁽⁸⁾を、チタンの分析は過酸化水素水吸光光度法⁽⁹⁾を用いた。さらにそれぞれの合金について粉末X線回折による相の同定を行い、粗合金の格子定数を測定した。なお Nb-W-C-O 系における低压ガス流動平衡法の実験装置および実験操作の方法は2.3節と同様である。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 Nb-Mo 合金

5.4.1.1 減圧炭素熱還元法によるNb-Mo 合金の製造

ニオブ、モリブデンおよび Nb-50at\%Mo 合金の還元時における炉内圧と試料温度との関係を図5.4に示した。モリブデンでは顕著な脱ガス反応が 900° ないし

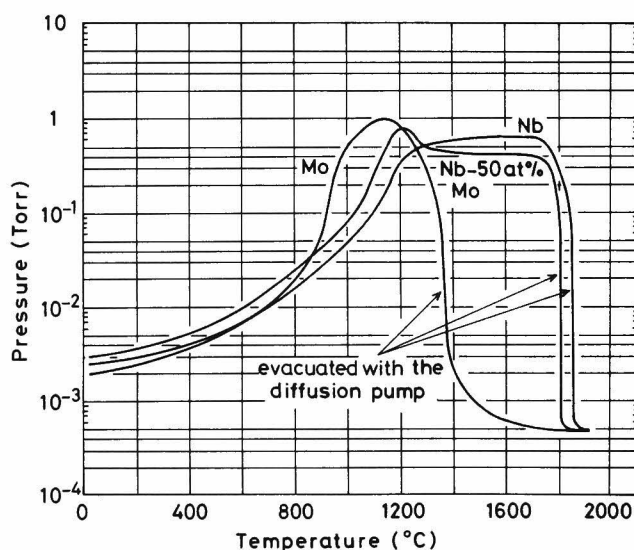


図 5.4 減圧炭素熱還元におけるニオブ、モリブデンおよび Nb-50at\%Mo 合金についての炉内圧と試料温度との関係

1300°Cの温度範囲でおこり、ニオブと比較して低温域で還元反応が進行している。中間組成のNb-50at%Mo合金ではその両方の特徴を表わしている。この曲線の形状から推察すると、ピークを示している1100°Cないし1300°Cの温度範囲で金属モリブデンが析出し、金属ニオブの生成はそれより高温側で始まるため、両者の還元期は分離していると考えられる。いずれの試料の還元においても顕著な脱ガス反応が終了したのち、拡散ポンプによる排気を開始しているため炉内圧が急激に低下している。Nb-Mo合金も金属ニオブと同様に多孔質焼結体であり、黒鉛容器からの汚染は無視できる程度であった。

表5.4に減圧炭素熱還元の条件、粗合金中の炭素および酸素濃度の分析値、それらから計算した炭素と酸素のモル比ならびにX線回折による相の同定結果を示した。モリブデン濃度が高くなるにしたがって炭素濃度が増加し、炭素と酸素のモル比は大きくなっており、モリブデン濃度が30at%以上の合金で炭化物相が析出している。これらの合金については減圧炭素熱還元の条件を検討し、残留する炭素の濃度を低下させることが必要である。この点については後述する。

表 5.4 Nb-Mo 粗合金の実験結果

Mo 配 合 成 (at %)	C/O 配 合 モル比	保 持 温 度 (°C)	到達真空度 (Torr)	保 持 時 間 (min)	分 析 値			X 線 回 折
					C (wt%)	O (wt%)	C/O モル比	
0	1.00	1900	5×10^{-4}	60	0.058	0.182	0.42	metal only
0	1.00	1910	7×10^{-4}	60	0.013	0.113	0.15	metal only
10	1.00	1910	5×10^{-4}	60	—	0.060	—	alloy only
20	1.00	1920	7×10^{-4}	60	0.029	0.033	1.2	alloy only
30	1.00	1900	6×10^{-4}	60	0.256	0.019	18	alloy + NbC
40	1.00	1910	6×10^{-4}	60	0.459	—	—	alloy + NbC
50	1.00	1910	5×10^{-4}	60	0.660	0.024	37	alloy + NbC
60	1.00	1890	5×10^{-4}	60	0.675	—	—	alloy + NbC
70	1.00	1920	6×10^{-4}	60	1.11	0.018	82	alloy + NbC
80	1.00	1910	6×10^{-4}	60	0.779	—	—	alloy + NbC
90	1.00	1910	5×10^{-4}	60	1.21	0.023	70	alloy + Mo ₂ C
100	1.00	1900	5×10^{-4}	60	3.27	0.025	174	metal + Mo ₂ C

一方、酸素はモリブデン濃度の増加とともに減少している。これは主として過剰の炭素が存在するためであるが、モリブデンの酸化物の揮発による脱酸効果も含まれていると考えられる。モリブデンでは MoO_2 、 MoO_3 、 $(\text{MoO}_3)_2$ および $(\text{MoO}_3)_3$ が酸化物として揮発し^{(10)~(13)}、酸素濃度が低い場合は酸素原子として離脱する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。したがってNb-Mo合金においては、炭素はCOガスの形でのみ除去され、酸素はCOガスと揮発性酸化物あるいは酸素原子として除去される。

5.4.1.2 減圧炭素熱還元の場合に関する考察

前述のように出発原料中のモリブデン濃度が増加するにしたがって残留炭素濃度が増加し、30 at %Mo以上では炭化物として析出するようになる。この原因は還元反応をすべて脱COガス反応と考え、出発原料中の炭素と酸素のモル比を等しくしたことにあると考えられる。実際は還元初期の比較的低い温度領域で CO_2 ガスの離脱による還元反応がおこり、モリブデン濃度の増加にともなってこの反応の比率が増加して相対的に炭素が過剰になったものと考えられる。

そこで減圧炭素熱還元の場合をモリブデンについて検討した。図5.5はMo-C-O系の還元経路を示した図である。最初は還元反応をCOガスの離脱によるものと考え、 MoO_2 とCを点A ($\text{MoO}_2 + 2\text{C}$)の組成になるように混合した。その還元生成物は分析の結果、点N ($\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{C}$)であった。

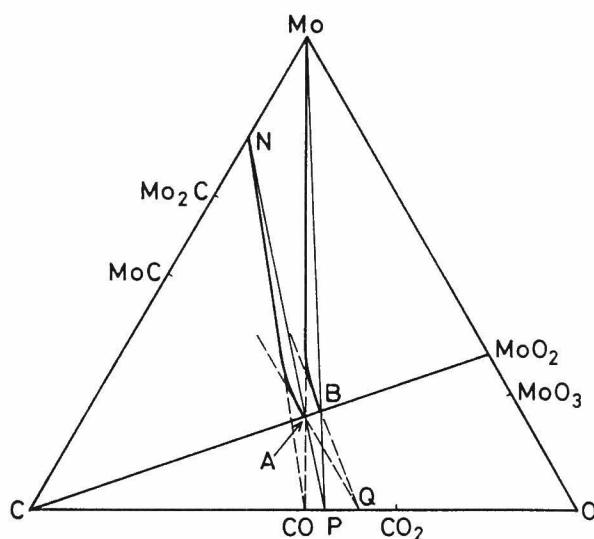


図 5.5 Mo-C-O系における還元経路

還元初期の比較的低温度の領域では一部 CO_2 ガスの離脱による還元反応がおこる。この $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスの組成を点Qで示されると考えると、試料の組成は点Aから出発して点Qと点Aを結んだ直線上を動く。温度の上昇にともなって次第に CO ガスの離脱による還元反応に移行し、結局点Aから点Nに至る実線上を経由したものと考えられる。還元生成物の組成が点Nであるから還元反応全体を平均したガス組成は点Pである。酸化物と炭素の配合比を少々変化させたとしてもその他の還元条件が同じならば点Pの平均ガス組成は変化しないと仮定すると、点PとMoを結んだ直線上の点Bに出発試料を配合することにより、点Bから出発して実線で示された還元経路を通して純度の高いモリブデンが得られることが予想される。

図5.6には MoO_2 の減圧炭素熱還元における配合C/Oモル比と残留炭素濃度との関係を示した。破線は点Nの分析値(3.27 wt% C)をもとにした計算値である。また白丸は配合C/Oモル比を変化させて還元を行った後の試料の分析値であり、計算値と良く一致していることがわかる。このように適切な還元条件を設定することによって粗合金中の炭素および酸素濃度を制御することができる。

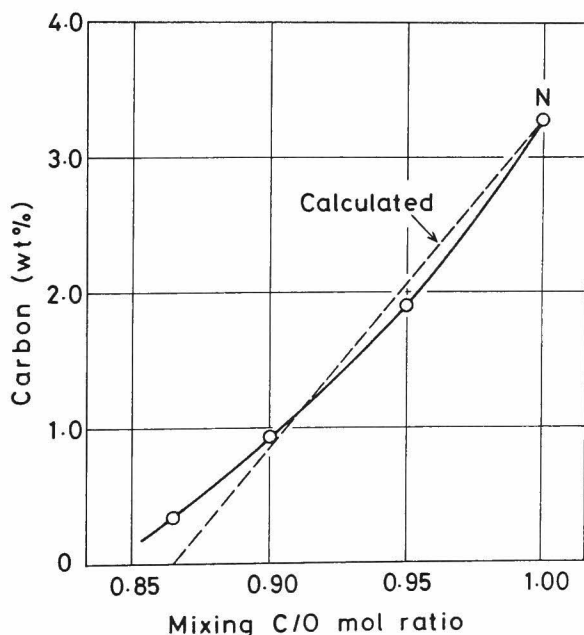


図 5.6 MoO_2 の減圧炭素熱還元における配合C/Oモル比と残留炭素濃度との関係

5.4.1.3 Nb-Mo合金の電子ビーム溶解

Nb-Mo合金の電子ビーム溶解では金属の蒸発による合金組成の変化はほとんどないと考えられるので、Nb-Mo合金中の炭素および酸素濃度の制御について検討を行った。電子ビーム溶解に用いた粗合金中の炭素および酸素濃度、溶解条件、精製合金の炭素および酸素の分析値ならびにX線回折による同定結果を表5.5にまとめて示した。表に見られるように炭素濃度が高い合金では酸素が相対的に不足しているため、電子ビーム溶解後も炭素濃度はほとんど低下していない。電子ビーム溶解によって精製した合金の方が炭素濃度が少し高くなっている結果が若干みられるが、これは同一条件で減圧炭素熱還元を2回行い、一方の試料をそのまま分析に供し、他方の試料を電子ビーム溶解したのち炭素および酸素の分析を行って両者を比較したもので、同一条件による減圧炭素熱還元によって得られる粗合金中の炭素および酸素濃度のばらつきによるものである。

一方、酸素は電子ビーム溶解により効果的に除去され約1桁低下している。とくに粗合金中の炭素と酸素のモル比が小さい合金では純度の良い精製合金が得られている。

表 5.5 Nb-Mo合金の電子ビーム溶解

Mo 配合組成 (at %)	粗合金の分析値		溶 解 条 件		分 析 値		X 線 回 折
	C (wt %)	O (wt %)	真 空 度 (Torr)	溶解時間 (min)	C (wt %)	O (wt %)	
0	0.058	0.182	6×10^{-5}	6	0.064	0.016	—
0	0.013	0.113	1×10^{-4}	8	0.006	0.028	—
10	—	0.060	5×10^{-5}	10	0.058	0.005	—
20	0.029	0.033	4×10^{-5}	3	0.035	0.005	—
30	0.256	0.019	5×10^{-5}	11	—	0.003	—
40	0.459	—	4×10^{-5}	3	0.473	0.002	—
50	0.660	0.024	4×10^{-5}	12	0.739	—	—
60	0.675	—	4×10^{-5}	10	0.810	0.005	alloy + NbC
70	1.11	0.018	4×10^{-5}	3	0.866	0.002	alloy + NbC
80	0.779	—	4×10^{-5}	10	0.821	—	—
90	1.21	0.023	3×10^{-5}	10	0.938	0.001	alloy + Mo ₂ C
100	3.27	0.025	3×10^{-5}	10	2.91	0.001	—

Nb-20 at % Mo 合金について電子ビーム溶解の時間に対する合金中の酸素濃度の変化を測定し、その結果を図 5.7 に示した。図から明らかなように、比較的短時間の溶解で酸素濃度は大きく減少している。

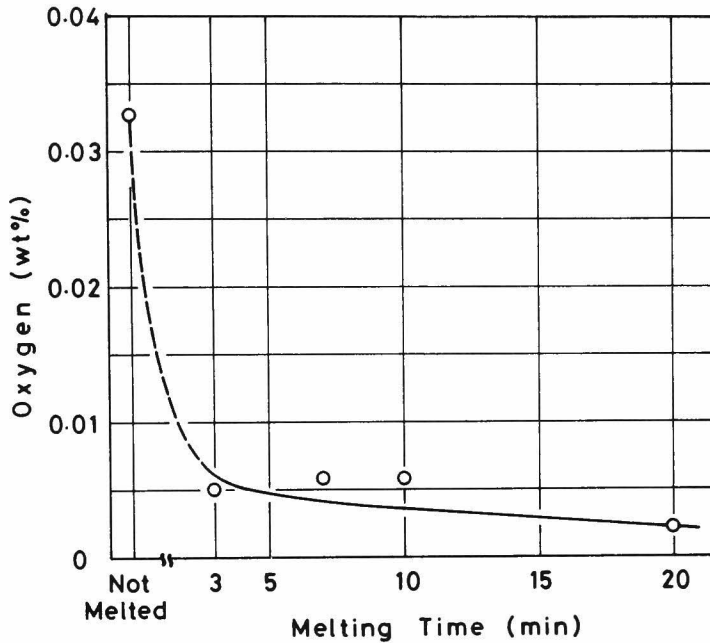


図 5.7 Nb-20at%Mo 合金中の酸素濃度と電子ビーム溶解時間との関係

5.4.1.4 Nb と Mo の合金化

Nb-Mo 合金は全率固溶体を形成するので、合金化が平衡状態に到達しているか否かは、格子定数の測定により検討するのがひとつの手段であると考えられる。電子ビーム溶解では溶湯の攪拌はほとんど期待できず、溶解時間も比較的短いので、粗合金の段階でニオブとモリブデンが2相に分離していれば最終的に完全な合金化が保証されないおそれがある。そこで粗合金の格子定数測定を行い、その結果を示したのが図 5.8 である。なお参考のために純金属の粉末を出発原料として真空中での焼結あるいはアーク溶解によって作製された合金に関する従来⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾も図に記入した。合金はすべて1相であり、格子定数は組成に対して連続的な変化をしていることから、平衡状態に到達して合金化は完了していると考えられる。

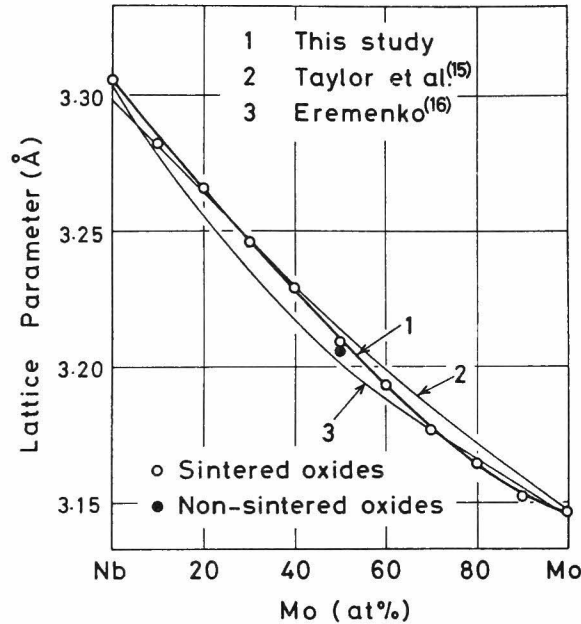


図 5.8 Nb-Mo 合金の格子定数

図中の白丸の測定点は酸化物を焼結して還元した合金の格子定数であり，黒丸の測定点は酸化物を焼結しないで Nb_2O_5 ， MoO_3 およびCを直接に混合して還元した合金の格子定数である。この図によると酸化物の焼結の過程を省略しても合金化は完了していることがわかる。図 5.4 で示したように酸化物の焼結を行ってもニオブとモリブデンの還元期は分離しており，酸化物の焼結は合金化にとくに重要な役割を果たすものではないと思われる。合金化は金属ニオブが生成する段階に始まり，それに続く 1900°C 近傍における保持時間中に完了するものと思われる。したがって還元の前処理である酸化物の焼結は省略することが可能である。

5.4.2 Nb-W 合金

5.4.2.1 減圧炭素熱還元法によるNb-W合金の製造

ニオブ，タングステンおよびNb-40 at % W合金の還元時における炉内圧と試料温度との関係を図 5.9 に示した。この図から判断するとタングステンとニオブの還元期は分離しており，Nb-Mo 合金の場合と同様であった。還元生成物はタングステン濃度の増加にともなって焼結，収縮の割合が大きくなっていた。

Nb-40 at % W合金の破面の走査電子顕微鏡写真を写真 5.1 に示した。これから合金は微細な多孔質を呈していることがわかる。

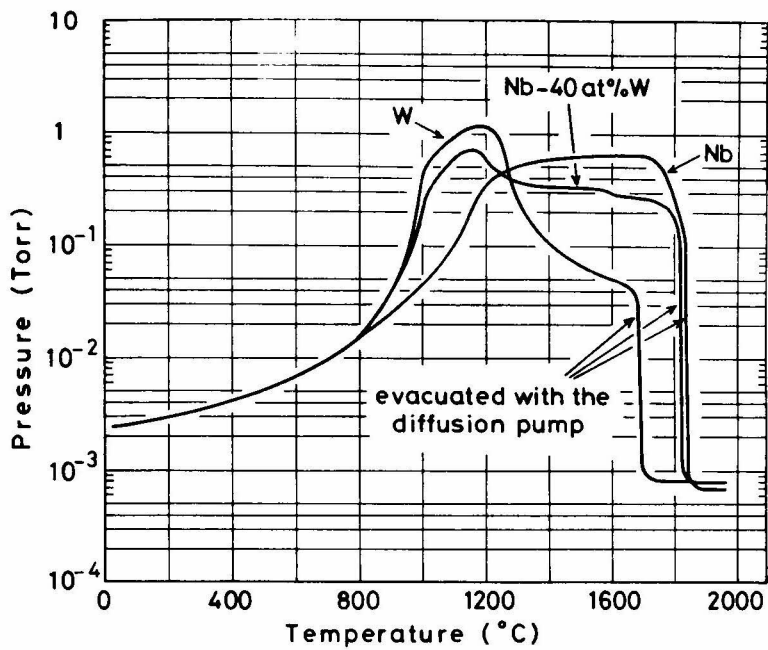


図 5.9 減圧炭素熱還元におけるニオブ、タングステンおよび Nb-40at%W 合金についての炉内圧と試料温度との関係

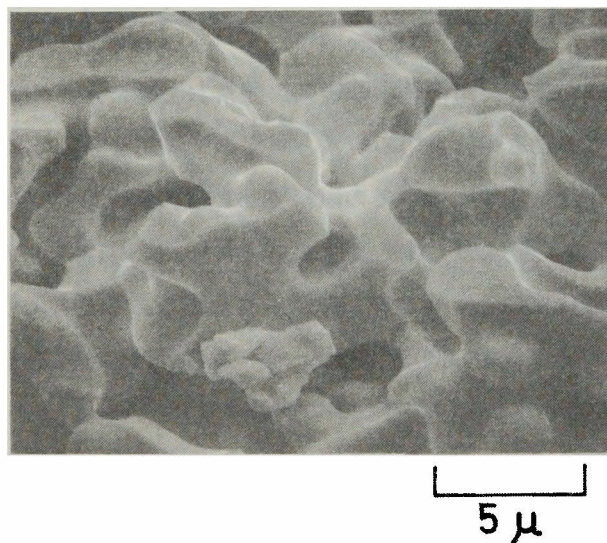


写真 5.1 減圧炭素熱還元法によって製造した Nb-40at%W 合金の破面の走査電子顕微鏡写真

表 5.6 Nb-W 粗合金の実験結果

W 配合組成 (at %)	C/O 配合モル比	保持温度 (°C)	到達真空度 (Torr)	保持時間 (min)	分 析 値			
					C (wt %)	O (wt %)	C/O モル比	W (at %)
5	0.97	1960	—	120	0.010	0.098	0.10	—
5	0.97	1980	—	120	0.003	0.067	0.04	5.2
10	1.00	1930	8×10^{-4}	60	0.018	0.113	0.16	—
10	0.97	1980	—	120	0.004	0.052	0.08	—
10	0.97	1980	—	120	<0.001	0.057	<0.02	10.0
15	0.97	1980	—	120	0.020	0.020	1.0	—
15	0.97	1980	—	120	0.003	0.029	0.10	15.2
20	1.00	1940	1×10^{-3}	60	0.022	0.061	0.36	—
20	0.98	1980	—	120	0.020	0.019	1.1	—
20	0.97	1980	—	120	0.004	0.016	0.25	21.3
30	1.00	1920	8×10^{-4}	60	0.011	0.068	0.16	—
40	1.00	1940	8×10^{-4}	60	0.005	0.059	0.08	—
60	1.00	1920	9×10^{-4}	60	0.011	0.020	0.55	—
80	1.00	1950	9×10^{-4}	60	0.016	0.021	0.76	—
100	1.00	1920	8×10^{-4}	60	0.062	0.013	4.8	—

減圧炭素熱還元の場合、粗合金中の炭素、酸素およびタングステンの分析値ならびにそれから計算される粗合金中の炭素と酸素のモル比を表 5.6 にまとめて示した。炭素および酸素濃度はともにすべての試料で 0.1wt% 以下の低い値である。またタングステン濃度は配合値よりも少し高くなっており、これはニオブの低位酸化物がタングステンの酸化物にくらべて多く揮発するためであると考えられる。また Nb-W 合金では X 線による相の同定の結果、すべて合金相のみであった。

5.4.2.2 Nb-W 合金の電子ビーム溶解

電子ビーム溶解に用いた粗合金中の炭素および酸素濃度、溶解条件ならびに精製合金の炭素および酸素濃度を表 5.7 にまとめて示した。タングステン濃度の増加にともなって合金の融点が高くなるため、表に示したように溶解に必要な電力は大きくなっている。この表の結果によると組成全域にわたってきわめて純度の良い合金が得られている。

表 5.7 Nb-W 合金の電子ビーム溶解

W 配合組成 (at %)	粗合金の分析値		溶 解 条 件			分 析 値	
	C (wt %)	O (wt %)	真 空 度 (Torr)	溶解時間 (min)	溶解電力 (kVA)	C (wt %)	O (wt %)
10	0.018	0.113	1×10^{-4}	10	15	0.006	0.008
20	0.022	0.061	1×10^{-4}	5	36	0.001	0.003
30	0.011	0.068	1×10^{-4}	4	36	0.002	0.001
40	0.005	0.059	1×10^{-4}	4	40	0.002	<0.001
60	0.011	0.020	1×10^{-4}	6	40	0.001	<0.001
80	0.016	0.021	1×10^{-4}	13	40	0.001	<0.001
100	0.062	0.013	1×10^{-4}	18	40	0.001	<0.001

5.4.2.3 NbとWの合金化

Nb-W 粗合金の格子定数の測定結果を図 5.10 に示した。純金属の粉末を出発原料として真空中での焼結あるいはアーク溶解によって作製された合金の格子定数の結果⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾も図に記入したが、両者は良く一致している。したがって Nb-W 合金についても Nb-Mo 合金と同様に、粗合金の段階で合金化が完了していることがわかった。

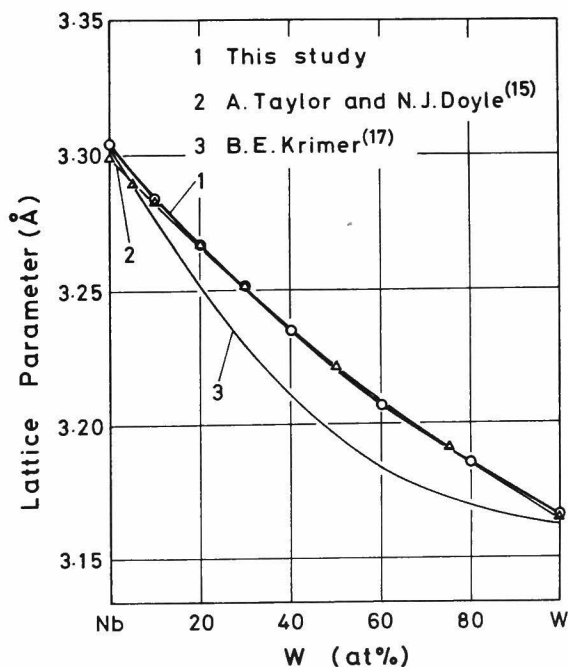


図 5.10 Nb-W 合金の格子定数

5.4.2.4 Nb-W-C-O固溶体中の炭素および酸素の平衡濃度

Nb-W-C-O固溶体中の炭素, 酸素およびタングステン濃度の関係を, 低圧ガス流動平衡法を用いて温度 1900°C および平衡CO圧 10^{-2}Torr の条件下で測定した。この結果をNb-W-C-O固溶体中の炭素と酸素の濃度積の対数とタングステン濃度との関係で図 5.11 に示した。この図からタングステン濃度が一定の条件下では炭素と酸素の濃度積はほぼ一定値を示すことが判明した。この結果は 2.3 節で述べたNb-C-O系の結果と一致している。またこの図からわかるように, タングステン濃度の増加とともに炭素と酸素の濃度積は減少している。この結果から温度 1900°C および平衡CO圧 10^{-2}Torr の条件下におけるNb-W-C-O 固溶体中の炭素, 酸素およびタングステン濃度の関係として次式を得た。

$$\log C_c C_o = -2.83 \times 10^{-2} C_w - 1.12 \quad (5.1)$$

ここで C_c , C_o および C_w はそれぞれ炭素, 酸素およびタングステン濃度 (at%) である。

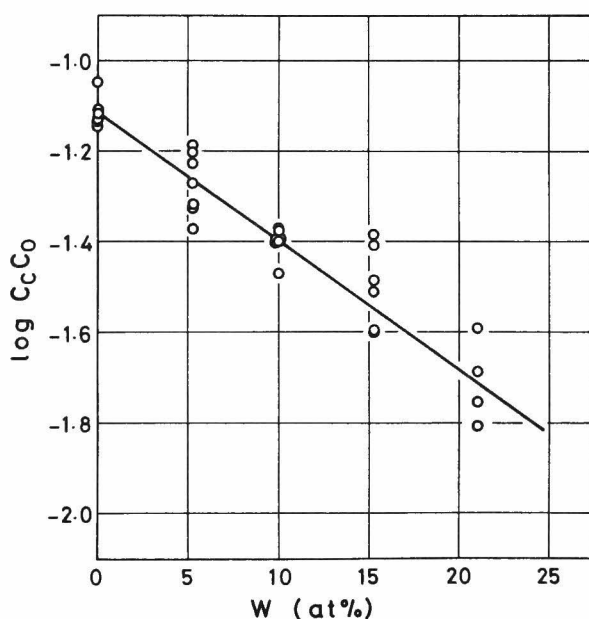


図 5.11 温度 1900°C および平衡CO圧 10^{-2}Torr の条件下におけるNb-W-C-O固溶体中の炭素と酸素の濃度積の対数とタングステン濃度との関係

5.4.3 Nb-Ti 合金

5.4.3.1 減圧炭素熱還元法による Nb-Ti 合金の製造

5.2 に述べた Pourbaix-Ellingham 図を用いる熱力学的考察の結果によると、減圧炭素熱還元法による金属チタンの製造は不可能であり、また Ti および TiO の蒸気圧が高いので、Nb-Ti 合金では還元可能なチタン濃度の限界が存在することが予測された。そこでここでは Nb-Ti 合金の還元条件と得られた合金中に残留する炭素および酸素濃度ならびにそれらの濃度とチタン濃度との関係を重点的に検討することとした。

まずチタン濃度 40 at % 以下の合金について出発原料中の C/O モル比を 1 に保って実験を行った。その結果を還元条件とともに表 5.8 にまとめて示した。チタン濃度の増加にともなって粗合金中の炭素濃度は急激に増加して炭化物相が析出しており、還元が困難であることを示している。一方酸素濃度はゆるやかに増加し、またチタン濃度は還元後約 1/2 に減少している。これは Ti および TiO の蒸発のためであると考えられる。還元後に試料の保持容器の黒鉛、発熱体および熱遮蔽板に金属光沢を有する蒸着物が認められ、チタン濃度の増加にともなってその量は多くなっていた。この蒸着物を削り落とし、X 線回折によって同定した結果 TiC 相であることが判明した。これは Ti および TiO が蒸発して黒鉛上に蒸着し、黒鉛と反

表 5.8 Nb-Ti 粗合金の実験結果 (1)

Ti 配 合 組 成 (at %)	C/O 配 合 モ ル 比	保 持 温 度 (℃)	到達真空度 (Torr)	保 持 時 間 (min)	分 析 値			X 線 回 折
					C (wt %)	O (wt %)	Ti (at %)	
0	1.00	1910	7×10^{-4}	60	0.013	0.113	—	metal only
5	1.00	1900	8×10^{-4}	60	0.033	0.028	1.4	alloy only
10	1.00	1900	8×10^{-4}	60	0.390	0.032	5.3	alloy + Nb ₂ C
15	1.00	1920	7×10^{-4}	60	0.683	0.038	5.9	alloy + Nb ₂ C
20	1.00	1930	6×10^{-4}	60	0.869	0.044	11.6	alloy + Nb ₂ C + (Ti, Nb)C
25	1.00	1890	8×10^{-4}	60	1.47	0.035	13.0	alloy + Nb ₂ C + (Ti, Nb)C
30	1.00	1890	6×10^{-4}	60	1.89	0.073	18.3	alloy + (Ti, Nb)C
35	1.00	1920	8×10^{-4}	60	—	0.122	—	alloy + (Ti, Nb)C
40	1.00	1930	8×10^{-4}	60	—	0.177	—	alloy + (Ti, Nb)C

表 5.9 Nb-Ti 粗合金の実験結果 (2)

Ti 配 組 成 (at%)	C/O 配 合 モル比	保 持 温 度 (°C)	到達真空度 (Torr)	保 持 時 間 (min)	分 析 値			X 線 回 折
					C (wt %)	O (wt %)	Ti (at %)	
15	1.00	1920	7×10^{-4}	60	0.683	0.038	5.9	alloy+Nb ₂ C
15	0.98	1980	7×10^{-4}	60	0.213	0.024	8.4	alloy only
15	0.97	1950	8×10^{-4}	60	0.079	0.055	8.8	alloy only
15	0.96	1940	8×10^{-4}	60	0.055	0.075	7.9	alloy only
20	1.00	1930	6×10^{-4}	60	0.869	0.044	11.6	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C
20	0.97	1950	7×10^{-4}	60	0.232	0.023	7.6	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C
20	0.95	1960	8×10^{-4}	60	0.133	0.025	8.6	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C
20	0.93	1920	8×10^{-4}	60	0.139	0.018	12.0	alloy only
25	1.00	1890	8×10^{-4}	60	1.47	0.035	13.0	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C
25	0.96	1920	6×10^{-4}	60	1.03	0.014	15.0	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C
25	0.95	1910	6×10^{-4}	60	0.616	0.018	15.7	alloy+(Ti, Nb)C
25	0.93	1990	1.8×10^{-3}	60	0.456	0.019	10.6	alloy+(Ti, Nb)C
25	0.91	1960	1.6×10^{-3}	60	0.284	0.024	12.9	alloy+Nb ₂ C(?)
25	0.85	1970	2.2×10^{-3}	60	0.359	0.024	9.8	alloy+Nb ₂ C+(Ti, Nb)C

応してTiCを生成したことによると考えられる。

上記の実験の結果から、酸素はTiOの揮発によって濃度は低下するが、炭素はチタンとの強い親和力から多量に残留することがわかったので、次に炭素濃度を低下させることを目的として還元条件のうち配合C/Oモル比を変化させて実験を行った。その結果を還元条件とともに表 5.9 にまとめて示した。この表からわかるように、チタン濃度が15および20 at %の合金では、配合C/Oモル比を小さくすると炭化物相の析出していない粗合金を得ることができた。しかしながらNb-25 at %Ti合金では配合C/Oモル比を小さくしても炭化物相は消失しなかった。また過剰の酸素はTiOとして揮発するので、配合C/Oモル比を小さくしても酸素濃度は増加していないが、チタン濃度は低下する傾向が認められる。この結果から還元が可能なチタン濃度の限界は配合値で20 at % 近傍であり、還元後の粗合金のチタン濃度は約10 at %に低下すると考えられる。

5.4.3.2 Nb-Ti 合金の電子ビーム溶解

1900°ないし2000°Cにおける減圧炭素熱還元によってチタン濃度は配合値の約1/2に低下するが、2500°C以上の温度における電子ビーム溶解の過程ではさらに大きく合金中のチタン濃度が低下するものと予想される。そこで15および20 at % Tiの合金の中から炭化物相の析出していない試料を選んで電子ビーム溶解を行い、チタン濃度の変化を調べた。その結果を実験条件とともに表5.10に示した。この表からわかるように、溶解時間が4分でチタン濃度は約1/20に減少している。以上の結果を総合すると、チタンを少量含有する合金にのみ本研究の方法が適用できると考えられる。

表 5.10 Nb-Ti 粗合金の電子ビーム溶解

Ti 配合組成 (at %)	C/O 配合モル比	粗合金 Ti (at %)	溶解電力 (kVA)	溶解時間 (min)	真空度 (Torr)	溶解歩留 (%)	Ti (at %)
15	0.96	7.9	48	4	3×10^{-5}	94.3	0.4
20	0.93	12.0	48	4	3×10^{-5}	93.0	0.5

5.5 要 約

本章では減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによる方法をNb-Mo, Nb-WおよびNb-Ti合金に適用した。まずそれぞれの合金について製造の可能性とその条件をPourbaix-Ellingham図を用いて熱力学的に考察し、次にこれらの合金中の炭素および酸素濃度の制御ならびに合金化について検討を行った。またNb-W-C-O固溶体中の炭素、酸素およびタングステン濃度の関係を、低圧ガス流動平衡法を用いて温度1900°Cおよび平衡CO圧 10^{-2} Torrの条件下で測定した。これらの検討から以下に示す結果を得た。

(1) Pourbaix-Ellingham 図を用いる熱力学的考察の結果によると、Nb-MoおよびNb-W合金では組成の全域にわたって減圧炭素熱還元が可能である。またこれらの合金は全率固溶体を形成するので、還元が可能な最低温度は組成に対して

連続的に変化すると考えられる。一方、減圧炭素熱還元法による金属チタンの製造は不可能であるので、Nb-Ti合金には還元が可能なチタン濃度の限界が存在する。さらにTiおよびTiOの蒸発もこの限界に影響を及ぼすので、實際上ニオブにチタンを少量添加した合金のみ製造が可能であると予測された。

(2) Nb-Mo合金では還元時に金属ニオブとモリブデンの生成温度範囲は分離しているが、格子定数の測定結果によると、この段階で合金化は完了していた。また次の工程である電子ビーム溶解により全組成範囲にわたって純度の高い合金の鋳塊を製造することが可能である。また還元の予備処理である出発原料の酸化物の焼結は省略することができる。

(3) Nb-W合金ではNb-Mo合金の場合と同様に減圧炭素熱還元の段階で合金化は完了しており、本研究の方法で全組成範囲にわたって純度の高い合金の鋳塊を製造することが可能である。

(4) Nb-Ti合金では揮発性低位酸化物による脱酸効果によって酸素を除去することはできるが、炭素濃度を低下させることは困難である。またチタンは蒸発によりその濃度が低下するので、本研究の方法が適用できるのはチタンを少量含有する合金に限定される。

(5) Nb-W-C-O固溶体中の炭素、酸素およびタンゲステン濃度の関係として、温度1900°Cおよび平衡CO圧 10^{-2} Torrの条件下で次式を得た。

$$\log C_c C_o = -2.83 \times 10^{-2} C_w - 1.12$$

ここで C_c 、 C_o および C_w はそれぞれ炭素、酸素およびタンゲステン濃度(at%)である。

参 考 文 献

- (1) I. Machlin, R.T. Begley and E.D. Weisert: Refractory Metal Alloys, Plenum Press, New York, (1968) 334.
- (2) M. Gleiser and J. Chipman: J. Phys. Chem., 66 (1962), 1539.
- (3) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon Press, Oxford, (1979).
- (4) G.R. St. Pierre, W.T. Ebihara, M.J. Pool and R. Speiser: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 259.
- (5) W.L. Worrell: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 1173.
- (6) T. Lyman et al: Metals Handbook, vol.8, 8th Edition, ASM, Ohio, (1973).
- (7) C.J. Smithells: Metals Reference Book, 5th Edition, Butterworths, London, (1976).
- (8) 日本工業規格: JIS G1220 - 1969
- (9) 日本學術振興會編: 鉄鋼迅速分析法続, 丸善, (1966), 165.
- (10) J. Berkowitz, M.G. Inghram and W.A. Chupka: J. Chem. Phys., 26 (1957), 842.
- (11) P.E. Blackburn, M. Hoch and H.L. Johnston: J. Phys. Chem., 62 (1958), 769.
- (12) R.P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart and R.T. Grimley: J. Chem. Phys., 32 (1960), 1363.
- (13) G. DeMaria, R.P. Burns, J. Drowart and M.G. Inghram: J. Chem. Phys., 32 (1960), 1373.
- (14) L. Brewer and G.M. Rosenblatt: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 1268.
- (15) A. Taylor and N.J. Doyle: J. Less-Common Metals, 13 (1967), 338.
- (16) V.N. Eremenko: Ukrainskij Khim. Zhurnal., 20 (1954), 227.
- (17) B.E. Krimer: Zh. Neorg. Khimii, 3 (1958), 895.

第 6 章 総 括

種々のエネルギー関連材料として期待される金属ニオブおよびニオブ合金の信頼性があり、かつ能率的な製造方法として、従来の粉末冶金法に代って、本研究では、減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解を組み合わせた方法が有望であると考え、この方法による金属ニオブおよびニオブ合金の製造の可能性とその製造条件について、基礎的な熱力学的検討を行い、さらにこれに基づく製造実験の面から検討を加えた。本研究の結果を総括すると次のとおりである。

第 1 章では本研究の目的を述べた。

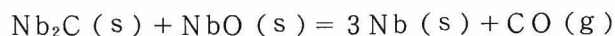
第 2 章では減圧炭素熱還元による金属ニオブの製造法について、その可能性と製造条件を解明するために熱力学的考察を行い、以下の結果を得た。

(1) Nb-C-O 3 元系のPourbaix-Ellingham図を、気相の全圧を固定した新しい表示方法を導入して、現在までに求められているNb-OおよびNb-C 2 元系の文献値を用いて計算により作成した。この図に関する考察の結果から、全圧 1 気圧の条件下では金属ニオブはその融点を越えた約 2 8 0 0 K 以上においてのみ安定であり、融体を汚染しないルツボ材料が存在しない限り、還元条件としては不適当である。しかし全圧 10^{-6} 気圧の減圧下では約 1 7 0 0 K 以上の温度で固体の Nb-C-O 合金を得る可能性があることが明らかとなった。

(2) 減圧炭素熱還元法によって金属ニオブ相を得るための限界圧力である Nb-Nb₂C-NbO 3 相平衡下における CO 圧をクヌーゼン法により測定し、次式を得た。

$$\log p_{\text{CO}} = 11.3 - 2.38 \times 10^4 / T \quad (1500^\circ \sim 1710^\circ \text{C})$$

ここで p_{CO} は平衡 CO 圧 (Torr) であり、T は温度 (K) である。この結果から



の反応の標準自由エネルギー変化として次式を得た。

$$\Delta G^{\circ} = 108900 - 38.5T \quad (\text{cal}, 1500^{\circ} \sim 1710^{\circ}\text{C})$$

これらの結果を他の研究者の値からの計算値と比較し、熱力学的考察を行った。またクヌーゼン法の適用条件についても若干の考察を加えた。

(3) Nb-C-O固溶体の熱力学的性質を1800°ないし2000°Cの温度範囲でCO-CO₂混合ガスの低圧流動平衡法により求めた。Nb-C-O固溶体の平衡領域は全圧が低く、かつCO₂濃度がきわめて小さいので、COガスが関与した平衡反応式のみが成立することが判明した。気相の平衡CO圧-温度-組成の関係として次式を得た。

$$\log p_{\text{CO}} = \log C_{\text{C}}C_{\text{O}} + 6.17 - 1.52 \times 10^4/T$$

ここで p_{CO} は気相の平衡CO圧 (Torr), C_{C} および C_{O} はそれぞれ炭素および酸素濃度 (at%), T は温度 (K) である。この結果から Nb-C-O 固溶体中の炭素および酸素について熱力学的考察を加えた。

(4) 現在まで不明であった Nb-C-O 固溶体領域近傍の平衡状態図を、クヌーゼンセル-質量分析法により、¹³C 安定同位体を用いて 1627°C の一定温度において作成した。さらにこの図に 2.2 節で得られた結果を用いて等CO圧線を書き入れた。なお¹³C 安定同位体を使用してCOガスの質量数を29とすることによって精度の良い測定を行うことができた。また非凝縮性ガスであるCOガスについても質量分析法によって定量的な測定が可能であることが判明した。

第3章では固体ニオブ中の酸素の除去について基礎的な検討を行い、以下の結果を得た。

(1) Nb-NbO₂ 相領域の凝縮相と平衡する揮発性低位酸化物 NbO_x の蒸気圧をクヌーゼン法を用いて 1700°ないし 1900°C の温度範囲で測定し、次式を得た。

$$\log p_{\text{NbO}_x} = 9.72 - 2.58 \times 10^4/T$$

ここで p_{NbO_x} は NbO_x の蒸気圧 (Torr), T は温度 (K) である。

(2) Nb-O系のNb-O固溶体, Nb-NbO₂ 相およびNbO-NbO₂ 2相の各領

域について、クヌーゼンセル質量分析法を用いて1700°ないし1900°Cの温度範囲で蒸気種の同定を行った結果、これらの各領域で気相中にNbO およびNbO₂が存在していることが判明した。

第4章では減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解を組み合わせた方法による金属ニオブの製造実験を行い、適切な還元条件を設定することによって炭素および酸素濃度がともに約100 wt ppm 以下の高純度の鋳塊を得ることが可能であることが判明した。

第5章では減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解の組み合わせによる方法をNb-Mo, Nb-WおよびNb-Ti合金に適用した。その結果Nb-Mo およびNb-W合金では減圧炭素熱還元法の段階で合金化は完了し、電子ビーム溶解によって全組成範囲にわたって純度の高い合金の鋳塊が製造できることを確認した。しかしNb-Ti合金では炭素の除去の困難さとチタンの蒸発によりチタンを少量含有する合金のみの製造が可能であった。

またNb-W-C-O固溶体中の炭素、酸素およびタングステン濃度の関係を、低圧ガス流動平衡法を用いて温度1900°C および平衡CO圧10⁻² Torrの条件下で測定し、次式を得た。

$$\log C_c C_o = -2.83 \times 10^{-2} C_w - 1.12$$

ここでC_c, C_oおよびC_wはそれぞれ炭素、酸素およびタングステン濃度(at%)である。

発 表 論 文

○ 超高融点合金の製造と揮発脱酸の役割

森山徐一郎，小野勝敏，植田幸富：日本学術振興会，冶金物質の高温物性第
140委員会，第8回研究委員会資料（1977.6）.

○ The Production of Some Niobium Based Refractory Alloys by
Simultaneous Reduction of the Mixture of Constituent Metal
Oxides in Vacuum

J. Moriyama, K. Ono and Y. Ueda: Proceeding of
International Conference on Advances in Chemical
Metallurgy, India (1979).

○ 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解法による金属ニオブの製造に関する基礎的研究

小野勝敏，植田幸富，森山徐一郎：日本金属学会誌，43（1979），715.

○ 減圧炭素熱還元－電子ビーム溶解法によるNb-Mo合金の製造に関する基礎的研
研

植田幸富，小野勝敏，森山徐一郎：日本金属学会誌，43（1979），978.

○ 2073～2273KにおけるNb-C-O固溶体の熱力学的研究

植田幸富，小野勝敏，森山徐一郎：日本金属学会誌，44（1980），1069.

○ Nb-C-O合金の固相真空脱ガス

小野勝敏，植田幸富，森山徐一郎：日本金属学会誌，45（1981），463.

謝

辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました京都大学名誉教授工学博士森山徐一郎先生に深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました京都大学教授工学博士近藤良夫先生に深く感謝いたします。

研究の計画および遂行にあたり、有益な御討論と御鞭撻を賜りました京都大学助教授工学博士小野勝敏先生、京都大学助手工学博士大石敏雄先生ならびに有益な御討論と御助言を賜りました京都大学教授工学博士盛利貞先生、京都大学助教授工学博士一瀬英爾先生に深く感謝いたします。

また実験に協力していただいた京都大学工学部冶金学教室非鉄冶金学研究室の卒業生、在学生の皆様に感謝いたします。

さらに電子ビーム溶解炉の使用に便宜を図っていただきました日本特殊機械株式会社に厚く御礼申し上げます。

さらに本研究の一部は文部省科学研究費補助金によるもので、記してここに感謝の意を表します。

なお、日本金属学会誌へ発表した本研究に関する論文「2073～2273 KにおけるNb-C-O固溶体の熱力学的研究」に対して、昭和56年11月1日日本金属学会論文賞を受賞いたしました。これはひとえに諸先生方の御指導の賜物であり、ここに厚く御礼申し上げます。

